Numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 9597

Thèse

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PROVENCE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

Par Jean POURCIN

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE FOURIER DU SPECTRE DE ROTATION PURE DES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES DILUEES DANS DES GAZ ETRANGERS COMPRIMES

Soutenue le 21 MARS 1974 devant la Commission d'Examen

R. COULON *Président*
L. GALATRY
L. KLEIN
F. LEGAY *Examinateurs*
D. ROBERT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0011

Numéro d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 9597

Thèse

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PROVENCE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

Par Jean P O U R C I N

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE FOURIER DU SPECTRE DE ROTATION PURE DES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES DILUEES DANS DES GAZ ETRANGERS COMPRIMES

Soutenue le 21 MARS 1974 devant la Commission d'Examen

R.	COULON	*Président*
L.	GALATRY	
L.	KLEIN	
F.	LEGAY	*Examinateurs*
D.	ROBERT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A HELENE ET JACQUES

Ce travail a été effectué dans le Département de Physique des Interactions Moléculaires de l'Université de Provence .

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. COULON d'avoir bien voulu m'accueillir dans le laboratoire et de m'avoir permis de mener à bien ce travail . J'espère qu'il me permettra de considérer l'honneur qu'il me fait en acceptant aujourd'hui de présider la Commission d' Examen comme une marque d'amitié à laquelle je suis très sensible .

Que Monsieur le Professeur L. GALATRY et Monsieur le Professeur D. ROBERT trouvent ici l'expression de toute ma gratitude pour l'intêret qu'ils ont porté à ce travail et pour l' honneur qu'ils me font en consentant à faire partie de la Commission d'Examen. Je les remercie sincèrement pour les précieuses critiques et suggestions dont ils m'ont fait part lors de la mise au point de ce manuscrit .

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur L. KLEIN pour l'aide généreuse qu'il m'a prodiguée durant son séjour à Marseille . Je suis particulièrement sensible à l'amitié dont il a bien voulu m'honorer et lui en suis profondément reconnaissant .

Mes remerciements vont encore à Monsieur F. LEGAY, Directeur de Recherches, qui a bien voulu examiner et juger ce travail .

A mon Collègue et Ami Monsieur M. GIRAUD, il est inutile, je crois, de l'assurer de ma reconnaissance. Il est pour beaucoup dans ce travail tant sur le plan scientifique que moral . Je tiens à dire ici combien notre collaboration m'a été agréable et fructueuse .

Tous mes remerciements vont aussi à mes Collègues Messieurs M. COTTON et R. ROMANETTI dont l'aide efficace m' a considérablement facilité la tâche dans l'établissement de mes programmes, ainsi qu'à Monsieur BACHET pour son aide sur le plan expérimental .

Merci enfin à tous mes amis du laboratoire et de l'U.E.R. de Physique, notamment à Madame PELLETIER et Monsieur DEL PAPA qui m'ont fait bénéficier de leur expérience et de leur technicité, ainsi qu'à Mesdames BOBIS, JAUSSOIN et VISENTIN et à Monsieur CASSIEN, qui avec amabilité, compétence et bonne humeur ont réalisé, au prix d'un énorme surcroît de travail la dactylographie et le tirage de ce mémoire .

A tous je dois beaucoup .

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : DETERMINATION EXPERIMENTALE DES LARGEURS DE RAIE DANS LE SPECTRE DE ROTATION PURE DES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRE

I.1. Spectrométrie par transformation de FOURIER

I.1.1. Principe général 6

I.1.2. Fonction d'appareil et échantillonnage de l'interférogramme 7

I.1.3. Calcul du spectre à partir de l'interférogramme 11

I.1.4. Correction de l'interférogramme 14

I.1.5. Rapport signal sur bruit dans le spectre 18

I.2. Appareillage

I.2.1. L'interféromètre 21

I.2.2. La cuve 21

I.2.3. Techniques expérimentales 22

I.3. Détermination expérimentale approchée des demi-largeurs

I.3.1. Remarque préliminaire : expérimentation à concentration constante 24

I.3.2. Mesure approchée de la demi-largeur à mi hauteur 26

I.3.3. Discussion 28

I.4. Détermination des demi-largeurs et intensité par une méthode de régression non linéaire

I.4.1. Exposé de la méthode 32

I.4.2. Choix du modèle théorique de la forme de raie 36

I.4.3. Résultats obtenus 37

I.5. Conclusions

CHAPITRE II : CALCUL DE LA DEMI-LARGEUR DES RAIES DE ROTATION PURE DES MOLECULES POLAIRES EN SOLUTION DANS UN GAZ COMPRIME

II.1. Coefficient d'absorption d'un système matériel

II.1.1. Définition du coefficient d'absorption 42

II.1.2. Réponse linéaire 43

II.1.3. Expression du coefficient d'absorption spectrale pour des solutions gazeuses diluées 48

II.2. Forme des raies et calcul des élargissements par la pression dans le spectre de rotation pure :

Théorie d'Anderson

II.2.1. Evolution du moment dipolaire 53

II.2.2. Théorie d'Anderson 57

II.2.3. Calcul de la section efficace differentielle S (b,v) 62

CHAPITRE III : ELARGISSEMENT DES RAIES DE ROTATION PURES DES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES PERTURBEES PAR UN GAZ ETRANGER.

III.1. Etude de l'élargissement des raies de rotation de HCl perturbé par les gaz rares

III.1.1. HCl perturbé par le Néon 68

III.1.2. HCl perturbé par He, A, Kr 77

III.1.3. Conclusions 81

III.2. Etude de l'élargissement des raies de rotation de HBr perturbé par les gaz rares

III.3. Etude de l'élargissement des raies de rotation de HCl perturbé par des molécules diatomiques non polaires

III.3.1. Considérations générales 87

III.3.2. Mécanisme de l'élargissement des raies 89

III.3.3. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux 95

III.3.4. Conclusion 97

CONCLUSION 98

APPENDICE A. 102

APPENDICE B. 108

*
* *

- INTRODUCTION -

La spectrométrie expérimentale est l'étude de l'interaction (émission, absorption ou diffusion) entre une onde électromagnétique de fréquence connue et un système matériel (atomes ou molécules). Il est bien connu que les interactions mutuelles entre les constituants du système, qui se manifestent lorsqu'ils se trouvent suffisamment rapprochés, ont une influence importante sur les propriétés spectrales de ce système. L'influence des chocs intermoléculaires sur le profil spectral, précisée pour la première fois dans la théorie classique de l'impact développée par LORENTZ en 1906, constitue un des moyens les plus importants d'étude de ces interactions.

Le présent travail est consacré à l'étude expérimentale de l'élargissement des raies de rotation pure, des molécules diatomiques polaires perturbées par des gaz étrangers comprimés et à ses applications dans la détermination des forces intermoléculaires.

Le domaine spectral de l'infrarouge lointain, resté longtemps inexploré par insuffisance technologique, nous est imposé par la nature même des molécules actives dont le spectre de rotation observable se situe entre 10 cm^{-1} et 250 cm^{-1} environ. Les progrès récents de la spectrométrie en infrarouge lointain et notamment la spectrométrie par transformation de FOURIER, permettent aujourd'hui des mesures expérimentales qui, sans atteindre la précision de celles effectuées dans le domaine des microondes, ouvrent le champ à une étude approfondie du mécanisme des élargissements de raie.

On comprend dès lors, en vue de cette application, qu'il est essentiel de connaître avec une bonne précision, l'intensité, la forme et surtout la demi-largeur des raies spectrales.

Nous rappelons brièvement dans le premier chapitre le principe de la spectrométrie par transformation de FOURIER, en essayant de dégager à chaque pas les conditions expérimentales les plus aptes à donner de bonnes mesures.

Nous développons ensuite une méthode qui permet une excellente approximation des valeurs des intensités intégrées et des demi-largeurs par un processus itératif de régression non linéaire. Dans ce procédé le lien entre le phénomène physique et les observations expérimentales est réalisé par l'intermédiaire d'un modèle mathématique dont le choix est dicté par des considérations théoriques sur le phénomène. Ce modèle, en général non linéaire par rapport à un certain nombre de paramètres à déterminer, est confronté à l'expérience. Notre méthode consiste, d'une part à nous assurer que le modèle n'est pas rejeté par l'expérience, et d'autre part à déterminer les meilleures valeurs possibles des paramètres.

En fait une connaissance détaillée des propriétés spectrales du milieu physique n'est pas suffisante pour déterminer de façon unique l'énergie potentielle d'interaction et de plus la complexité du problème rend très difficile le passage des données expérimentales à la détermination des mécanismes qui les déterminent à l'échelle microscopique. Cependant ANDERSON, dans un calcul semi-classique, relie la demi-largeur de la raie au changement de la phase de la radiation de la molécule active sous l'action d'un choc bimoléculaire. Nous montrerons ainsi dans le deuxième chapitre, que la demi-largeur d'une raie est proportionnelle à la section efficace de collision. Nous aurons établi au préalable, à l'aide du formalisme de la réponse linéaire de KUBO, que le coefficient d'absorption d'une raie est égal à la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation du moment dipolaire de la molécule. Nous verrons alors que le temps de relaxation d'une molécule est inversement proportionnel à la section efficace de choc qui dépend elle-même des différentes transitions possibles des nombres quantiques de rotation de la molécule active, sous l'influence des énergies potentielles intermoléculaires.

Nous donnons dans le chapitre III les résultats expérimentaux obtenus, suivis d'une étude critique de la théorie de l'élargissement d'ANDERSON par comparaison des demi-largeurs calculées et mesurées. L'absence totale de données expérimentales sur les élargissements des raies du spectre de rotation pure de HCl où HBr gazeux dont les énergies rotationnelles sont supérieures ou égales à kT, nous a incité à porter notre étude expérimentale sur les raies dont le nombre quantique initial est supérieur à deux ou trois.

Dans le cas des molécules diatomiques polaires perturbées par les gaz rares, le désaccord éventuel entre les résultats théoriques et expérimentaux met l'accent sur la possibilité d'un processus d'élargissement qui pourrait être dû à des transferts d'énergie translation-rotation.

Nous verrons enfin que, lorsque la molécule active est perturbée par une molécule diatomique non polaire, il est possible d'étudier les différents types de résonance rotation-rotation possibles (dipole-quadripole et quadripole-quadripole essentiellement). Nous constaterons notamment que la distribution de la population dans les différents niveaux de rotation de la molécule perturbatrice, qui pondère la section efficace de choc, entraine une augmentation de la demi-largeur lorsque le transfert résonant d'énergie coïncide avec le maximum de cette distribution.

CHAPITRE I

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES LARGEURS DE RAIE DANS LE SPECTRE DE ROTATION PURE DES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES

Ce premier chapitre a pour but de présenter la méthode expérimentale que nous avons utilisée pour déterminer les demi-largeurs et les intensités des raies de rotation pure des molécules diatomiques polaires diluées dans un gaz perturbateur comprimé. L'élargissement des raies ainsi d'ailleurs que la forme des raies spectrales sont sous l'étroite dépendance de la fonction énergie potentielle d'interaction entre deux ou plusieurs molécules. Tant que cette énergie d'interaction est grande (c'est à dire comporte des termes de type électrostatique importants), ce qui est le cas par exemple dans l'autoélargissement, les effets peuvent être observés avec un spectromètre classique à réseaux, à faible résolution, mais dès que les élargissements deviennent très faibles comme ceux observés avec l'Hélium il faut recourir à des méthodes de spectrométrie mieux adaptées. C'est du moins les conclusions que nous avons été amené à formuler à la lumière de notre propre expérience. Nous avons, en effet, commencé notre étude expérimentale du spectre de rotation des molécules linéaires en infrarouge lointain à l'aide d'un spectromètre à réseaux dans le cas des gaz HBr fortement comprimés par un gaz étranger /I-1/ ou HCl en autoélargissement /I-2/. Les résultats que nous avons obtenus, notamment dans le cas de l'autoélargissement de HCl, sont très comparables à ceux donnés en 1956 /I-14/ dans la bande $V_{0 \rightarrow 1}$ de vibration-rotation ou à ceux mesurés plus récemment en 1972 dans le spectre de rotation pure en infrarouge lointain à l'aide d'un spectromètre par transformation de FOURIER /I-3/. Le spectromètre à réseaux présente cependant l'inconvient, outre une résolution relativement faible, d'exiger pour chaque région spectrale étudiée toute une combinaison de filtres et de réseaux, ce qui rend les expériences particulièrement longues, et de ce fait difficilement reproductibles. Enfin la variation de la fonction d'appareil, dans le domaine spectral correspondant à une raie, est relativement importante en infrarouge lointain et risque de perturber la forme de la raie spectrale enregistrée.

Dans ces conditions, nous avons employé, dès que cela nous a été possible, un spectromètre par transformation de FOURIER dont la résolution, pratiquement constante sur un très large intervalle spectral, est au moins égale et presque toujours supérieure à celle des spectromètres à réseaux traditionnels. De plus, la fonction d'appareil est, moyennant certaines conditions, invariable sur tout l'intervalle spectral étudié.

Mais là ne réside pas toute la supériorité de l'interféromètre sur le spectromètre classique. On sait en effet que, compte-tenu des sources utilisées, on ne dispose que de très peu d'énergie en infrarouge lointain, surtout pour les très basses fréquences ; or l'énergie lumineuse émise par la source est beaucoup mieux employée dans les spectromètres par transformation de FOURIER que dans les spectromètres à réseaux.

Nous verrons cependant, au cours de ce chapitre, que cette technique, de prime abord déroutante pour un spectroscopiste classique, exige un certain nombre de précautions afin d'en utiliser toutes les possibilités.

Nous rappellerons dans un premier temps le principe général de la spectrométrie par transformation de FOURIER. Nous en dégagerons un certain nombre de critères permettant une meilleure exploitation des informations données par l'interféromètre.

Dans un deuxième temps, nous proposerons une méthode de détermination des demi-largeurs et intensité des raies spectrales obtenues après transformation de FOURIER de l'interférogramme.

I.1 SPECTROMETRIE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER.

I.1.1. Principe général.

Cette méthode, bien connue aujourd'hui et largement exposé par de nombreux auteurs /I-4, I-5/, consiste à coder aussi simplement que possible chacun des éléments spectraux de largeur $d\sigma$ du spectre à étudier par un élément de l'ensemble des fonctions orthogonales du développement de FOURIER. On utilise ainsi la propriété très importante de linéarité de la transformation de FOURIER. Si l'on appelle $B(\sigma)$ la distribution spectrale de luminance monochromatique du faisceau incident sur un interféromètre à deux ondes (du type Michelson), et si l'on suppose qu'il y a incohérence totale entre les différents éléments spectraux de largeur $d\sigma$, le flux émergent total $\Phi(x)$ est égal à la somme de toutes les contributions partielles :

$$\Phi(x) = \int_0^\infty B(\sigma)\,(1 + \text{Cos}\, 2\pi\sigma x)\, d\sigma$$

où x désigne la différence de marche optique entre les deux faisceaux, repérée par rapport à la frange centrale de différence de marche nulle. Si l'on déplace l'un des miroirs de l'interféromètre avec un mouvement de translation uniforme de vitesse v, x varie linéairement en fonction du temps et on peut enregistrer la partie variable de $\Phi(x)$, appelée interférogramme $I(x)$.

$I(x)$ est enregistré par un détecteur monocanal qui mesure simultanément tous les éléments spectraux, chacun d'eux étant affecté d'un coefficient qui varie sinusoïdalement en fonction du temps avec une fréquence $N = \sigma v$ proportionnelle à la fréquence de la vibration lumineuse.

Ce procédé "multiplex", permet donc de détecter, au même instant, avec un seul récepteur, toute l'énergie émise par une large région spectrale comportant une infinité d'éléments spectraux.

La luminance de la source $B(\sigma)$, fonction réelle du nombre d'onde σ, est nulle pour les valeurs négatives de σ. Il est toujours possible mathématiquement (et sans aucune ambiguïté) de prolonger la distribution spectrale $B(\sigma)$ à tout $\mathbb{R}$ en supposant qu'elle est la somme de deux fonctions définies sur $\mathbb{R}$, l'une paire $B_p(\sigma)$ l'autre impaire $B_i(\sigma)$.

L'interférogramme I(x), nécessairement réel, transformée de FOURIER en cosinus de la fonction paire $B_p(\sigma)$, est aussi une fonction paire

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\sigma) \operatorname{Cos} 2\pi\sigma x \, d\sigma \qquad (I\text{-}1)$$

La transformation de FOURIER étant réciproque, l'analyse du rayonnement incident se fera en calculant la transformée de l'interférogramme, opération qui consiste en quelque sorte à isoler grâce à leur code, chacun des éléments spectraux. On peut écrire :

$$B_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \operatorname{Cos} 2\pi\sigma x \, dx \qquad (I\text{-}2)$$

$$B_p(\sigma) = 2\int_{0}^{\infty} I(x) \operatorname{Cos} 2\pi\sigma x \, dx \qquad (I\text{-}2)$$

Le spectre "physiquement vrai" est obtenu à un coefficient 1/2 près, par une transformation en cosinus de la moitié seulement de l'interférogramme. Nous verrons cependant que le choix du pas d'échantillonnage de l'interférogramme I (x) doit tenir compte des valeurs de $B_p(\sigma)$ pour les valeurs négatives du nombre d'onde.

I.1.2. Fonction d'appareil et échantillonnage de l'interférogramme.

En réalité, on ne peut pas calculer directement l'intégrale (I-2) car, d'une part, on se trouve dans l'impossibilité physique de réaliser des

différences de marche optique entre les deux faisceaux de l'interféromètre aussi grandes que l'on veut et, d'autre part, on ne connait pas la forme analytique de l'interférogramme I (x) mais une suite de valeurs échantillonnées de cette fonction, obtenues pour des valeurs discrètes, de pas constant h, de la différence de marche x .

La première limitation que nous venons de signaler implique une résolution finie du spectromètre, la seconde impose le choix du pas d'échantillonnage h de l'interférogramme I (x).

1) Fonction d'appareil.

a) Due à la valeur limitée de la difference de marche.

Pour tenir compte de la limitation sur la différence de marche x, nous allons écrire l'équation (I-2) de la façon suivante :

$$B'_p(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x)\, I(x)\, \text{Cos}\, 2\pi\sigma x\, dx \qquad \text{(I-3)}$$

où F (x) est une fonction rectangle telle que :

$$F(x) = \begin{cases} 1 & \text{pour} \quad |x| \leq X \\ 0 & \text{pour} \quad |x| > X \end{cases}$$

X étant la différence de marche optique maximale que l'on peut réaliser. Si l'on appelle F (σ) la transformée de FOURIER de F (x), l'expression (I-3) devient :

$$B'_p(\sigma) = F(\sigma) * B_p(\sigma)$$

Le spectre calculé $B'_p(\sigma)$ est égal au produit de convolution du spectre $B_p(\sigma)$ que l'on obtiendrait si l'interféromètre ne se comportait pas comme un filtre, par la fonction F (σ) qui décrit les distortions introduites par l'appareil de mesure ; F (σ), réponse percussionnelle du filtre, est généralement appelée la fonction d'appareil du spectromètre ; elle s'écrit ici

$$F(\sigma) = 2X \frac{\sin 2\pi\sigma X}{2\pi\sigma X} \qquad \text{(I-4)}$$

F (σ) présente une première valeur nulle pour $\sigma = 1/2\ X$.

La résolution maximale du spectromètre est donc directement reliée à la différence de marche maximale que l'on peut obtenir entre les deux faisceaux qui interfèrent.

b) Due à l'étendue du faisceau.

Nous avons supposé jusqu'à présent que la source des radiations lumineuses incidentes sur l'interféromètre était ponctuelle. Ce n'est évidemment pas le cas en réalité. Pour l'interféromètre de Michelson l'ouverture utile du faisceau est limitée par un diaphragme circulaire placé devant la source, dans le plan focal de l'objectif d'entrée. Soit α le rayon angulaire du diaphragme, vu du centre de l'objectif de surface utile S.

Dans ces conditions, pour une radiation monochromatique de nombre d'onde σ , l'expression de l'interférogramme s'écrit :

$$I(x) = B(\sigma)\ U \frac{\sin(\pi\sigma \times \alpha^2/2)}{\pi\sigma \times \alpha^2/2} \cos\left[2\pi\sigma \times (1 - \alpha^2/4)\right] \qquad (I\text{-}6)$$

U étant l'étendue du faisceau.

$$U = S\ \pi\ d^2$$

Lorsque α tend vers zéro seul subsiste le terme en Cos $2\ \pi\ \sigma\ x$.

Le fait que le diaphragme ait une largeur non nulle implique :

- l'apparition d'un déphasage proportionnel à α^2 qui se traduit par une translation en nombre d'onde qu'il est cependant facile de corriger.
- l'existence d'une fonction d'appareil F_D (σ), due au diaphragme, et qui n'est autre que la transformée de FOURIER du facteur

$$\frac{\sin \pi\sigma \times \alpha^2/2}{\pi\sigma \times \alpha^2/2}$$

apparaissant dans l'expression (I-6); F_D (σ) est donc une fonction rectangle

de largeur $\sigma \alpha^2/2$.

Ce dernier point va nous guider dans le choix du diamètre du diaphragme à utiliser. En toute rigueur ce choix dépend de la fonction d'appareil $F(\sigma)$ précédemment définie dans l'expression (I-4). Le meilleur compromis entre résolvance et luminosité s'obtient lorsque les deux fonctions d'appareil $F(\sigma)$ et $F_D(\sigma)$ ont même largeur. Dans le cas où il n'y a pas d'apodisation, cette condition particulière conduit à la relation suivante :

$$\frac{\sigma \alpha^2}{2} = \frac{1}{2X}$$

Le rayon angulaire du diaphragme est directement relié à la différence de marche totale X. Nous verrons dans le paragraphe I.1.5. que la valeur maximale de X est elle-même fonction du rapport signal sur bruit dans le spectre. Dans ces conditions, le choix de X étant fixé, on déterminera la valeur maximale souhaitable de α, c'est à dire l'étendue maximum du faisceau lumineux acceptable.

2) Echantillonnage de l'interférogramme.

L'interférogramme $I(x)$ est connu sous forme d'une suite de M valeurs dicrètes, avec un intervalle d'échantillonnage $h = X/M$. L'intégrale (I-3) est alors remplacée par une somme de FOURIER que l'on peut écrire de la façon suivante :

$$B'_p(\sigma) = h \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Ш}_h(x)\, F(x)\, I(x)\, \text{Cos}\, 2\pi\sigma x\, dx$$

$\text{Ш}_h(x)$ étant un peigne de Dirac défini par :

$$\text{Ш}_h(x) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(x - mh)$$

La distribution spectrale $B'_p(\sigma)$ devient :

$$B'_p(\sigma) = \text{Ш}_{1/h}(\sigma) * F(\sigma) * B_p(\sigma) \qquad \text{(I-5)}$$

car la transformée de FOURIER de $\text{Ш}_h(x)$ est $\text{Ш}_{1/h}(\sigma)$

Cette expression montre que le spectre calculé $B'_p(\sigma)$ est une fonction périodique du nombre d'onde σ avec une période égale à $1/h$.

Pour qu'il n'y ait pas de recouvrement il faut donc que la distribution spectrale de luminance $B_p(\sigma)$ soit nulle à l'extérieur de l'intervalle $[-\sigma_M, \sigma_M]$. Dans ce cas $1/h$ doit être égal à $2\sigma_M$ et il faut relever M valeurs de l'interférogramme avec un pas d'échantillonnage $h = 1/2\,\sigma_M$. Si de plus, comme nous le verrons par la suite, l'interférogramme $I(x)$ est nul pour $|x| > X$, il suffit de calculer $M = 2\sigma_M X$ valeurs indépendantes de la distribution $B_p(\sigma)$ pour que celle-ci soit entièrement déterminée. Toute autre valeur de $B_p(\sigma)$ peut en effet se calculer par le théorème d'interpolation de Shannon à partir de ces M valeurs indépendantes.

I.1.3. Calcul du spectre à partir de l'interférogramme.

La différence de marche optique maximale étant limitée à X, on relève $M = X/h$ points de l'interférogramme, pris pour des différences de marche comprise entre 0 et X. Le spectre est donné, à un coefficient constant près, par la somme :

$$B_p(\sigma) = \sum_{m=0}^{M-1} I(mh)\,\mathrm{Cos}\,2\pi\sigma mh$$

Si l'on suppose que l'on calcule M points du spectre, on voit que la méthode de calcul classique de la transformée de FOURIER consiste à faire le produit d'une matrice carrée d'ordre M par une matrice colonne de M termes

$$B(n/Mh) = \sum_{0}^{M-1} I(mh)\,\mathrm{Cos}\,(2\pi\, m\, n/M)$$

Le temps de calcul sera proportionnel à M^2. Aussi préfère-t-on généralement utiliser une méthode de calcul beaucoup plus rapide, décrite pour la première fois par COOLEY et TUKEY /I-6/ et largement appliquée par la suite à la spectrométrie par transformation de FOURIER /I-7/.

Cette méthode de transformée de FOURIER rapide s'applique à toute fonction complexe dont on connait $2N = 2^n$ valeurs discrètes. Dans le cas particulier où elle est directement appliquée à un interférogramme enregistré de -X à +X, on pose les 2N valeurs imaginaires égales à zéro.

Appelons I (m) un élément de l'ensemble des 2N valeurs d'une fonction quelconque I (x) échantillonnée avec un pas constant h , que pour une simplification d'écriture nous poserons égal à 1 ainsi d'ailleurs que l'intervalle spectral $2\ \sigma_M/M$ entre deux points calculés du spectre.

La transformée de FOURIER B(n) s'écrit :

$$B(n) = \sum_{m=o}^{2N-1} I(m)\ W^{mn} \qquad (I-7)$$

où $W = \exp(j2\pi/2N)$
appelons Y(m) et Z(m) les ensembles des valeurs de I(m) correspondants aux valeurs paires et impaires de m .

$$Y(m) = I(2m)$$

$$Z(m) = I(2m + 1)$$

avec $m \in \{ 0 , 1 ..... N - 1 \}$

$$B(n) = \sum_{m=o}^{N-1} Y(m)\ W^{2mn} + \sum_{m=0}^{N-1} Z(m)\ W^{(2m+1)n}$$

L'expression (I-7) peut donc se mettre sous la forme :

$$B(n) = C(n) + w^n D(n),$$

En appelant C(n) et D(n) les transformées de FOURIER de Y(m) et Z(m). Ces fonctions sont périodiques avec une période égale à N .

Nous obtiendrons les 2N valeurs échantillonnées B(n) pour n variant entre 0 et 2N - 1 au moyen des deux combinaisons linéaires des

transformées C (n) et D (n), calculées à l'aide de N valeurs seulement de la fonction I(x). En effet, nous venons de voir que :

$$B(n) = C(n) + w^n D(n)$$

or C(n) et D(n) sont périodiques avec une période égale à N. On peut donc écrire :

$$B(n+N) = C(n) + w^{(n+N)} D(n)$$

et compte-tenu de la définition de W donnée pour la relation (I-7) :

$$B(n+N) = C(n) - w^n D(n)$$

On obtient donc deux ensembles de valeurs échantillonnées de la distribution spectrale donnant B pour les valeurs de n comprise entre 0 et N - 1 et celles comprises entre N et 2 N - 1.

Si l'on applique le même raisonnement $\log_2 2N$ fois le spectre complet sera obtenu avec seulement $2N \log_2 2N$ opérations élémentaires.

Le temps de réduction par rapport au calcul classique est de l'ordre de $2N/\log_2 2N$. Si nous faisons le calcul pour $N = 2^{11}$ points de l'interférogramme (ordre de grandeur du nombre de points relevés dans nos mesures) le gain est de l'ordre de 400.

Malheureusement cette technique de transformation de FOURIER rapide présente le grave inconvénient d'exiger une réservation de 4 N places en mémoire centrale de l'ordinateur, ce qui est assez gênant lorsqu'on emploie de petits ordinateurs.

Nous nous sommes attachés à ce problème et, tenant compte du fait que l'interférogramme est une fonction réelle, nous avons réussi, par une légère modification de l'algorithme, à réduire la réservation à 3 N places en mémoire. Ce travail ne mérite cependant pas d'être mentionné eu égard aux remarquables résultats obtenus par J. CONNES et son équipe qui en adoptant l'algorithme de COOLEY et TUKEY dans le cas des fonctions réelles paires ont divisé par 4 la réservation en mémoire et par 2,8 le temps de calcul /I-8/.

I.1.4. Correction de l'interférogramme avant la transformation de FOURIER.

1) Recentrage de l'interférogramme par rapport à la frange centrale.

Dans le cas idéal, l'interférogramme enregistré en spectrométrie par transformation de FOURIER est une fonction symétrique de la différence de marche. En pratique la méthode d'enregistrement introduit des distorsions, soit qu'il y ait dispersion des radiations lumineuses dans l'un des deux faisceaux ou au niveau de la séparatrice de l'interféromètre, soit que l'on ne puisse pas commencer l'enregistrement de l'interférogramme à partir du maximum réel de la frange centrale toujours difficile à repérer. Il s'est alors introduit un déphasage parasite $\phi(\sigma)$, fonction du nombre d'onde σ .

L'intégrale (I-1) devient :

$$I'(x) = \mathrm{Re}\left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} B_p(\sigma)\, e^{j\phi(\sigma)}\, e^{j2\pi\sigma x}\, dx \right\} \qquad \text{(I-8)}$$

Pour $x = o$ les différentes composantes sinusoïdales ne sont plus en phase et l'interférogramme enregistré n'est plus symétrique :

$B_p(\sigma) \exp[j\phi(\sigma)]$ est une fonction complexe symétrique et $I'(x)$ est réel, mais non symétrique.

La transformée de FOURIER de l'un des côtés de l'interférogramme $I'(x)$ ne donne plus le spectre $B_p(\sigma)$.

Il est cependant possible de calculer $B_p(\sigma)$ /I-9/,/I-10/. La méthode la plus simple consiste à calculer les transformées de FOURIER en cosinus et en sinus de $I'(x)$ et à déterminer le module de la fonction complexe $B_p(\sigma) \exp[j\phi(\sigma)]$. Malheureusement ceci requiert un interférogramme enregistré -X à +X et un temps d'expérience deux fois plus long. De plus, ce processus non linéaire entraîne une dégradation du rapport signal/ bruit /I-4/. Une autre méthode consiste à symétriser l'interférogramme après avoir calculé le déphasage $\phi(\sigma)$.

Le principe mathématique de cette opération est très simple. Appelons $I'(\sigma)$ la transformée de FOURIER de $I'(x)$:

$$I'(\sigma) = B_p(\sigma) \exp\left[j\phi(\sigma)\right]$$

soit :

$$B_p(\sigma) = I'(\sigma) \exp\left[-j\phi(\sigma)\right]$$

L'interférogramme symétrique $I(x)$ que l'on veut obtenir est la transformée de FOURIER de $B_p(\sigma)$, fonction de σ définie sur l'intervalle $[-\sigma_M, \sigma_M]$. $I(x)$ est donné par la relation :

$$I(x) = \int_{-\sigma_M}^{\sigma_M} I'(\sigma)\, e^{j\left[2\pi\sigma x - \phi(\sigma)\right]} d\sigma$$

ou encore :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\sigma)\, I'(\sigma)\, e^{j\left[2\pi\sigma x - \phi(\sigma)\right]} d\sigma \qquad \text{(I-9)}$$

$F(\sigma)$ étant une fonction rectangle de largeur $2\sigma_M$

Supposons, et ceci sera réalisé dans les expériences décrites par la suite, que l'interféromètre est bien réglé, que la séparatrice est suffisamment fine pour qu'il n'y est pas de dispersion et que le filtre RC placé après l'amplificateur ne produit pas de distorsion ; alors, l'interférogramme est symétrique. Malheureusement les points d'échantillonnage enregistrés sont généralement décalés par rapport à la différence de marche nulle. Appelons ε l'écart entre l'abscisse de la plus grande valeur échantillonnée enregistrée et celle du maximum réel de l'interférogramme. Le décalage ε est évidemment toujours inférieur ou égal à la moitié du pas d'échantillonnage.

Dans ces conditions le déphasage $\phi(\sigma)$ est une fonction linéaire de ε :

$$\phi(\sigma) = 2\pi\sigma\varepsilon$$

et l'intégrale (I-9) devient :

$$I(x) = I'(x) * 2\sigma_M \frac{\sin 2\pi\sigma_M (x - \varepsilon)}{2\pi\sigma_M (x - \varepsilon)}$$

ou sous la forme plus traditionnelle du théorème d'interpolation

$$I(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} I'\left(\frac{n}{2\sigma_M} - \varepsilon\right) \frac{\sin 2\pi\sigma_M \left[x + \varepsilon - n/2\sigma_M\right]}{2n\sigma_M \left[x + \varepsilon - n/2\sigma_M\right]} \qquad (I\text{-}10)$$

Il est donc possible de calculer l'interférogramme symétrique $I(x)$ à partir d'un interférogramme décentré par rapport à la frange centrale de la quantité ε. Reste à calculer le décalage ε.

Pour cela on enregistre les interférogrammes pour des différences de marche $x \in [-X', X]$ (avec $X' << X$). X' est choisi de telle sorte que si il n'y avait pas de signal du aux raies d'absorption, l'interférogramme serait nul pour la valeur X' de la différence de marche (comme dans l'interférogramme correspondant au vide). Cette approximation est bien suffisante compte tenu du fait que la frange centrale est beaucoup plus importante que les signaux correspondant aux raies d'absorption.

Faisons correspondre à l'interférogramme décentré la fonction $I(x - \varepsilon)$ et calculons la fonction de corrélation

$$C(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x - \varepsilon)\, I(y - x + \varepsilon)\, dx$$

On vérifie facilement en utilisant les transformées de FOURIER, que cette fonction passe par un maximum pour $y = 2\varepsilon$.

Le décalage de la fonction $C(y)$ est donc deux fois plus important que dans $I'(x)$. D'autre part cette fonction est beaucoup plus large que la frange centrale de l'interférogramme. Il est alors facile par interpolation de calculer les valeurs intermédiaires de $C(y)$ entre les points d'échantillonnage, de localiser le maximum de cette fonction et d'en déduire ε.

Il est intéressant de remarquer que l'interpolation (I-10) peut être mise à profit pour engendrer une nouvelle séquence de valeurs de l'interférogramme $I(x)$ avec un pas différent. Si l'on appelle h' le nouveau pas d'échantillonnage, on voit que :

$$I(m\,h') = \sum_{-\infty}^{+\infty} I'(nh - \varepsilon) \frac{\sin \pi \left[m\,h' + \varepsilon - nh\right]}{\pi \left[mh' + \varepsilon - nh\right]}$$

L'interpolation (I-10) peut être considérée comme une opération de filtrage mathématique, dans laquelle la fonction $I'(x)$ assimilée à un signal électrique, est filtrée par un filtre passe-bande. Ce dernier introduit un déphasage ε mais n'altère le signal en aucune façon.

Cette propriété peut être utilisée pour supprimer le bruit de haute fréquence dû au récepteur et qui tombe en dehors de l'intervalle spectral intéressant.

Afin d'illustrer notre méthode de recentrage de l'interférogramme nous donnons dans la figure (I-1a et 1b), les transformées de FOURIER d'un interférogramme simulé, obtenu en prenant la transformée d'un triangle centré à 100 cm^{-1}, de demi-largeur à mi-hauteur égale à 10 cm^{-1} et en introduisant un décalage $\varepsilon = 0{,}45$ h. La figure (I-1(a)) donne la transformée sans correction de la moitié de l'interférogramme et la figure (I-1(b)) avec correction. On constate que la correction est indispensable mais qu'une fois cette correction effectuée la restitution du spectre est excellente.

Le décalage par rapport à la frange centrale de différence de marche nulle de l'interférogramme échantillonné, étant ainsi éliminé, il ne nous reste plus qu'à résoudre le problème de la dérive de la valeur moyenne de l'interférogramme en cours de manipulation.

2) Correction de la dérive.

On sait que la valeur moyenne de l'interférogramme est proportionnelle à l'énergie lumineuse totale émise par la source.

Or, que le récepteur de Golay ou que l'amplificateur ne soit pas stable au cours du temps, on observe toujours une légère dérive du signal au cours de l'enregistrement de l'interférogramme. Tant que cette dérive reste très faible (de l'ordre de 1 % à 2 %), on peut admettre qu'elle est linéaire en fonction de la différence de marche x et on peut considérer que l'interférogramme est multiplié par une fonction de la forme $(1-b\,|x|)$. Si l'on admet

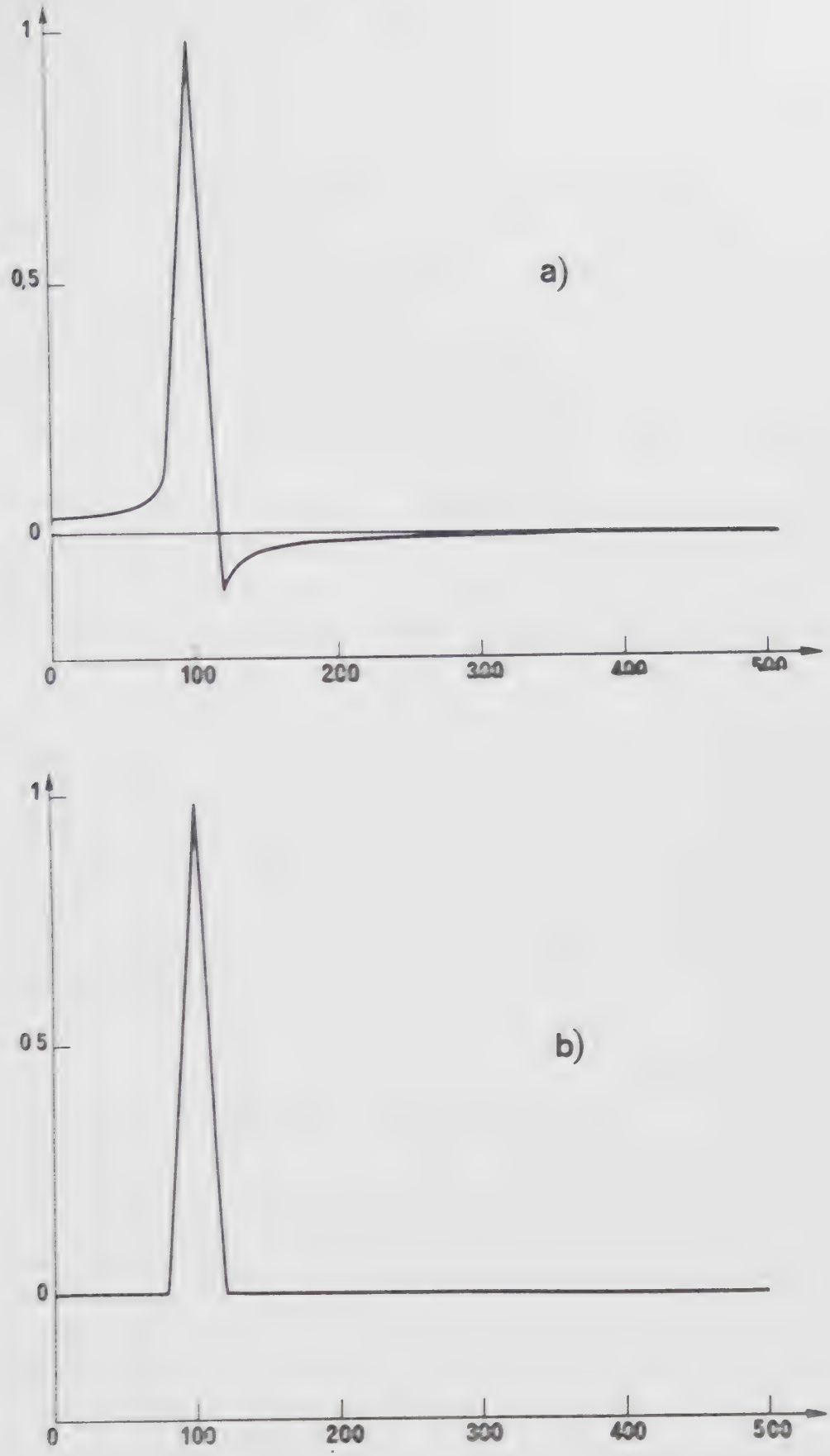

FIGURE I-1 : Influence d'une erreur de phase linéaire

a) Calcul de la transformée de FOURIER sans correction.

b) Calcul de la transformée de FOURIER après correction.

/I-19/ que l'interférogramme est la transformée de FOURIER d'une seule fonction de Lorentz centré en σ_o , on démontre que cette dérive se traduit par un léger élargissement parasite de la raie spectrale . A condition que la dérive soit linéaire et assez faible (< 2 %), cet élargissement, qui n'excède pas quelques millièmes de cm^{-1} , est négligeable devant les autres causes d'erreurs qu'on peut commettre dans la détermination de la demi-largeur. Or pour remplir ces deux dernières conditions il faut que la durée d'une expérience soit aussi courte que possible. C'est une raison supplémentaire qui nous a amené à n'enregistrer que la moitié de l'interférogramme, d'autant que nous avions l'intention de comparer entre elles plusieurs raies spectrales obtenues pour différentes pressions du gaz et qu'il fallait, pour celà, que les conditions de l'enregistrement soient pratiquement identiques dans tous les cas.

Pour conclure ce paragraphe qui expose le traitement qu'il faut appliquer à l'interférogramme, avant de procéder à la transformation de FOURIER, il nous faut parler de l'apodisation. Nous verrons par la suite que la technique expérimentale employée nous permet de restituer le profil spectral sans qu'il soit pratiquement perturbé par la fonction d'appareil. Les pieds pouvant subsister sont noyés dans le bruit de fond. Toute apodisation est alors rendue inutile et on évite ainsi les inconvénients qu'elle ne manque pas d'introduire en spectrométrie de haute résolution /I-11/.

I.1.5. Rapport signal sur bruit dans le spectre.

Dans le cas de la spectrométrie par transformation de FOURIER, le bruit dans le spectre est la transformée du bruit recueilli sur l'interférogramme. J. CONNES /I-4/ a traité ce problème dans le cas ou l'interférogramme est une fonction sinusoïdale de la différence de marche x . Elle a montré que le signal maximum au sommet de la raie spectrale et le rapport signal sur bruit sont respectivement proportionnels à X et à $(X)^{1/2}$. Cependant un tel interférogramme ne correspond pas généralement à la réalité car les raies à étudier ne sont pas de largeur nulle. Dans une première approximation J.M. DOWLING /I-12/ a montré que, si le spectre à étudier ne comporte qu'une seule raie ayant une forme de Lorentz de demi-largeur γ , le rapport signal sur bruit dans le

spectre, noté $(S/b)_s$ est égal à :

$$\left(\frac{S}{b}\right)_s = k \frac{1 - \exp\left[- 2 \pi \gamma X \right]}{(2 \pi \gamma X)^{1/2}} \qquad (I\text{-}11)$$

Où k est un paramètre dépendant, entre autres, de γ, de σ_M et du rapport signal sur bruit dans l'interférogramme, mais indépendant de X.

Le rapport $(S/B)_s$ dans le spectre est maximum quand le produit γX est de l'ordre de 0,2. Au delà de cette valeur ($\gamma X > 0,2$), le rapport signal sur bruit décroît et tend à se comporter asymptotiquement comme $(X)^{-1/2}$. Malheureusement pour $\gamma X = 0,2$ le spectre calculé présente des pieds importants. Si l'on veut que l'amplitude de ces pieds n'excède pas le bruit il faut de γX soit de l'ordre de 1 ce qui entraine une diminution de 30 % environ de $(S/b)_s$.

Bien qu'elle ne soit qu'une première approximation, cette hypothèse est très acceptable dans le cas de l'étude expérimentale des raies de rotation pure des molécules diatomiques et tout particulièrement dans le cas de HCl ou de HBr. On sait, en effet, que le spectre de rotation de ces gaz est constitué par une série de raies à peu près équidistantes. On peut alors montrer /I-13/ que si l'on désigne par γ une valeur moyenne de la demi-largeur, l'interférogramme est exponentiellement amorti par un coefficient égal à :

$\exp\left[- 2 \pi \gamma x \right]$ comme précédemment.

Cette discussion conduit à deux conclusions. Premièrement, l'enregistrement d'un interférogramme sur une différence de marche trop grande conduit non seulement à un gaspillage de temps mais aussi à une dégradation du rapport signal sur bruit dans le spectre. Il faudra donc trouver dans chaque cas particulier une solution de compromis. En particulier, si le spectre comporte plusieurs raies de différentes largeurs et si l'on veut mesurer la forme spectrale de chaque raie, il faudra que le produit γX soit, pour chacune d'elle, de l'ordre de 1. Ceci nous conduit à la deuxième conclusion : on peut toujours changer les paramètres expérimentaux du milieu absorbant (pression, longueur de la cuve, etc ...) de telle sorte que la condition précédente soit réalisée.

Le rapport signal sur bruit dans le spectre étant maximum pour une valeur du produit γ X égale à 0,2, on peut toujours tronquer l'interférogramme pour que cette condition soit remplie. Nous verrons dans le paragraphe 1.4.3. que dans ce cas, malgré les déformations du spectre introduites par la fonction d'appareil, on peut mesurer dans de bonnes conditions, les demi-largeurs et intensité de la raie.

Le dernier point qui nous reste à envisager est le choix de la constante de temps du filtre basse fréquence RC placé après la détection synchrone du signal. Il faut pour cela prendre en considération la valeur de τ_M fixée par l'opération de filtrage dans l'expression (I-10) et, compte tenu d'une légère dissymétrie dans la raie /I-4/, choisir une constante de temps voisine du pas $h = 1/2\ \tau_M$.

I.2. APPAREILLAGE.

I.2.1. L'interféromètre.

Nous utilisons pour nos mesures un interféromètre commercial proposé par "Research and Industrial Instruments Company" modèle FS 720. Cet instrument est un interféromètre de Michelson dont un des miroirs peut se déplacer d'un mouvement de translation uniforme. Le partage du faisceau incident de lumière parallèle se fait grâce à une séparatrice en polyéthylène dont l'épaisseur doit être adaptée au domaine spectral étudié. La source lumineuse est, soit une lampe à vapeur de mercure haute pression de 125 watts, soit une lampe quartz iode de 150 watts. Le filtrage de la lumière visible et du proche infrarouge est réalisé par une lentille de champ en polyéthylène noir placée devant l'entrée d'un cône qui condense l'énergie lumineuse sur la fenêtre d'entrée d'un détecteur de Golay.

A ce propos, il est important de remarquer que l'on a toujours intérêt à réduire la largeur totale $\Delta\sigma$ de la distribution spectrale. Supposons en effet que l'on veuille mettre en évidence un élément spectral de largeur $\delta\sigma = 0{,}2$ cm^{-1} dans une distribution s'étendant, par exemple, sur 400 cm^{-1}. Dans ces conditions, il faut que le pouvoir de résolution de l'amplificateur-démodulateur soit au moins de l'ordre de $\Delta\sigma/\delta\sigma$, c'est à dire, voisin de 2000. Par contre, si $\Delta\sigma$ est égal à 200 cm^{-1} ce rapport est de 1000 seulement, d'où une amplification moins grande, et partant, un bruit de fond moins important. Aussi chaque fois que cela est possible, nous employons un Golay à tête de quartz qui isole une bande spectrale de 0 à 300 cm^{-1} environ (Figure I-2). Nous employons un Golay à tête de diamant pour l'étude des raies de rotation, audelà de 200 cm^{-1}.

Enfin, notons que la différence de marche optique maximale que l'on peut réaliser est de l'ordre de 10 cm.

I.2.2. La cuve.

La cuve haute pression, figure I-3, est réalisée en acier inoxydable. L'étanchéité est assurée par les deux joints toriques marqués 1 et 3 sur la figure ; le joint numéro 2 est un joint plat en téflon. Diverses épaisseurs peuvent être obtenues de 0,5 à 5 cm, grâce à un jeu d'embases et de serre-

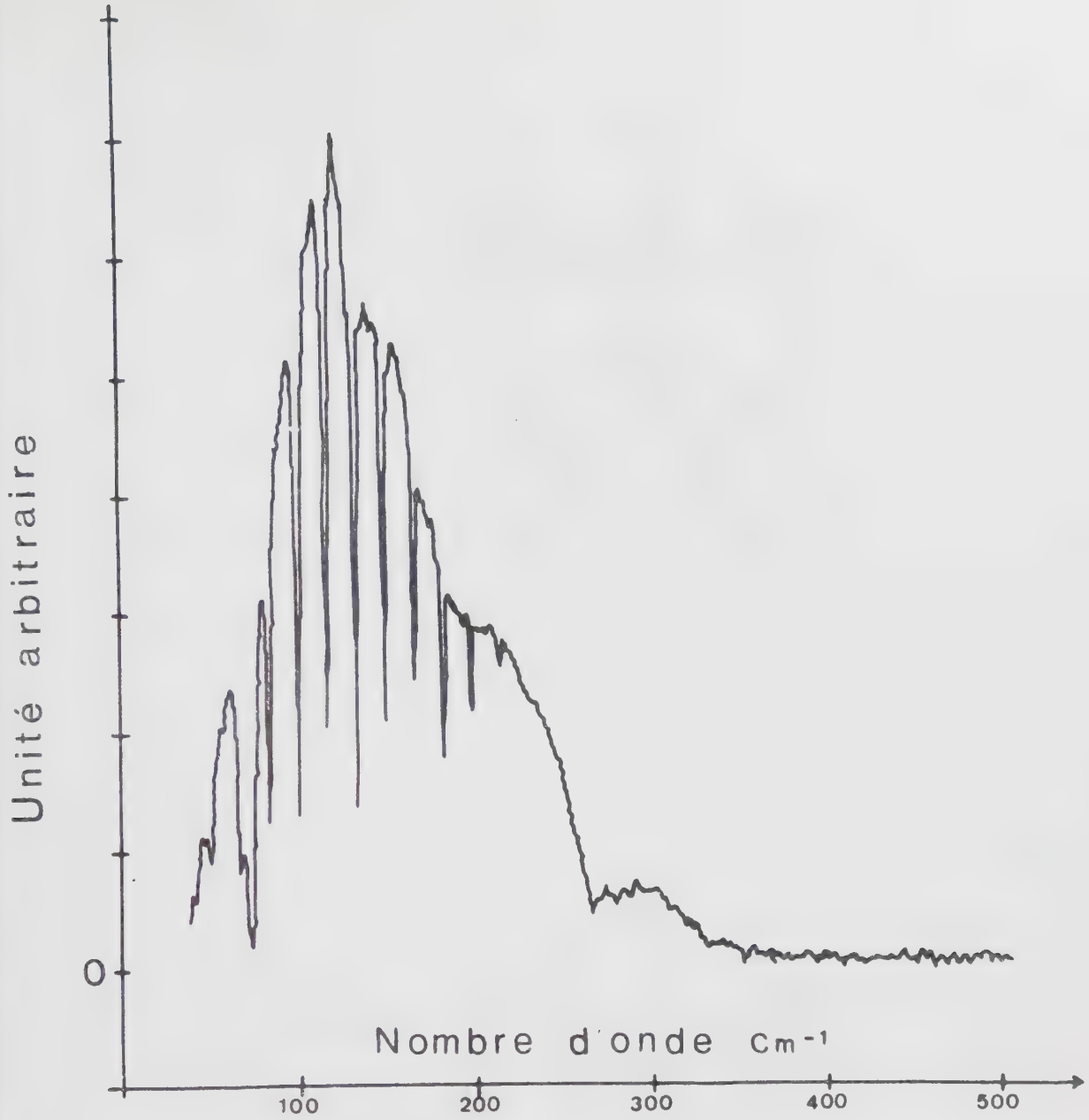

FIGURE I-2 : Spectre de rotation d'une molécule diatomique polaire (HBr).

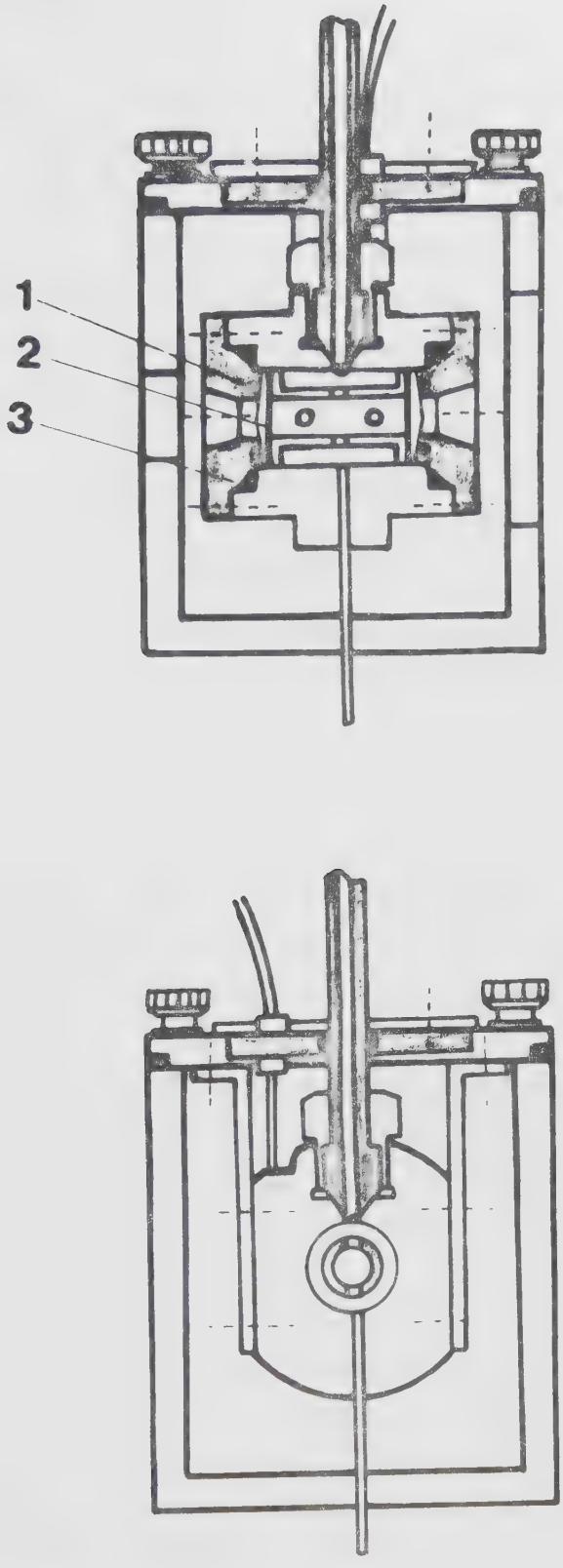

FIGURE I-3 : Cuve d'absorption

1-3 Joints d'étanchéité

2 Fenêtres de polyéthylène

fenêtres de longueurs variées. L'entrée du gaz se fait par la partie inférieure de la cuve grâce à un tuyau fin tandis que l'évacuation et le vide se font par la partie supérieure grâce à un tuyau de diamètre intérieur égal à 0,5 cm. Les fenêtres sont en quartz ou en polyéthylène ; elles sont légèrement coniques, de demi-angle au sommet 87°, afin d'éliminer l'apparition d'un spectre cannelé. L'une des fenêtres est concave, l'autre convexe afin de maintenir une épaisseur de polyéthylène uniforme.

I.2.3. Techniques expérimentales.

La cuve peut être connectée soit à une pompe à vide, soit à un réservoir contenant le mélange gazeux à étudier. Un spectre d'absorption est obtenu en enregistrant un premier interférogramme avec la cuve vide, puis un deuxième avec la cuve remplie par le mélange gazeux sous la pression totale P. Toutes les expériences sont faites à température ambiante (22°C) dans un local thermostaté au degrés près.

Le mélange gazeux est réalisé, dans un réservoir de grande capacité ($V=310\ cm^3$) par rapport à celle de la cuve ($v \simeq 5\ cm^3$), en admettant dans ce volume V, une pression p de HCl puis une pression P de gaz perturbateur. Le gaz perturbateur est admis par petite quantité mais brutalement afin de réaliser un brassage efficace du mélange. Le mélange est laissé plusieurs heures au repos afin qu'il soit parfaitement homogénéïsé lors de son utilisation. La concentration du mélange, définie comme le rapport de la pression partielle de HCl à la pression totale P du gaz perturbateur est constante.

Les pressions partielles de HCl sont mesurées par un capteur de pression. Les pressions totales (entre 10 et 40 Bars) sont mesurés à l'aide d'un manomètre type Bourdon placé sur le réservoir où se fait le mélange.

Le gaz HCl nous a été fourni par Matheson Compagny, tandis que les gaz perturbateurs nous ont été fournis par la Société Air-Liquide.

I.3 DETERMINATION EXPERIMENTALE APPROCHEE DES DEMI-LARGEURS.

Nous verrons par la suite que l'on peut obtenir de nombreuses informations sur le mécanisme d'intéraction entre une molécule active polaire et une molécule perturbatrice au cours du choc, si l'on connait l'intensité, la forme et surtout l'élargissement des raies d'absorption du spectre de rotation pure de la molécule active diluée dans le gaz perturbateur. Malheureusement, l'enregistrement des raies par un spectromètre dont le pouvoir de résolution est généralement fini, entraîne une déformation inévitable du profil spectral. La demi-largeur et l'intensité de la raie peuvent cependant se déduire de l'expérience, soit en partant de l'étude d'une grandeur physique peu perturbée par la fonction d'appareil telle que la "largeur équivalente" /I-14/, soit en restituant le profil spectral vrai par une opération de déconvolution dont le principe /I-15/ a été récemment utilisé avec profit par divers auteurs /I-16, I-24/.

La demi-largeur à mi-hauteur d'une raie spectrale isolée peut s'obtenir directement si l'on dispose de spectromètre à haut pouvoir de résolution. De nombreuses mesures de ce type ont été effectuées dans le domaine des micro-ondes. Nous venons de voir que la spectrométrie de FOURIER permet de résoudre parfaitement la raie, au prix, il est vrai, d'une perte de l'ordre de 30 % dans le rapport signal sur bruit. On peut donc espérer, dans ce cas, mesurer correctement la demi-largeur de la raie directement sur le massif d'absorption. La méthode que nous allons présenter /I-18/ permet par un programme très simple de calculer la demi-largeur de LORENTZ γ à partir de la mesure expérimentale du maximum d'absorption au centre de la raie et de la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe représentant le facteur d'absorption $A(\sigma)$. Nous verrons en effet dans le paragraphe I.4 que, dans la mesure où l'on doit tenir compte de la fonction d'appareil, il est préférable d'établir les programmes de calcul numériques afin d'obtenir le facteur de transmission $A(\sigma)$ à la suite de la transformée de FOURIER.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une méthode de détermination des demi-largeur et intensité d'une raie spectrale qui, partant d'une mesure approchée de ces paramètres (Confer. paragraphe I.3.2.), permet une excellente

approximation de la demi-largeur et de l'intensité par un processus itératif de régression non linéaire (Confér. paragraphe I.4).

I.3.1. Remarque préléminaire : Expérimentation à concentration constante.

En accord avec la loi de LAMBERT, on peut définir un facteur de transmission monochromatique $T(\sigma)$ par la relation :

$$T(\sigma) = \exp\left[-\alpha(\sigma)\, l\right]$$

où $\alpha(\sigma)$ est le "coefficient d'absorption" et l l'épaisseur de gaz traversée. $\alpha(\sigma)$ s'exprime en cm^{-1} quand l est exprimé en cm.

On définit de même un facteur d'absorption monochromatique $A(\sigma)$ (généralement appelé absorption) par la relation

$$T(\sigma) + A(\sigma) = 1$$

Nous verrons dans le chapitre II que, dans le cas d'une raie de rotation pure d'une molécule diatomique polaire perturbée par un gaz comprimé, le coefficient d'absorption peut être représenté par une fonction de LORENTZ :

$$\alpha(\sigma) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{(\sigma - \sigma_o)^2 + \gamma^2} \qquad \text{(I-12)}$$

où γ est la demi-largeur à mi-hauteur, σ_o le nombre d'onde au centre de la raie et S l'intensité intégrée de la raie spectrale. S est défini par l'intégrale :

$$S = \int_0^\infty \alpha(\sigma)\, d\sigma$$

Lorsque le gaz absorbant est pur (autoélargissement) le coefficient d'absorption au centre de la raie $\alpha(\sigma_o)$ et par conséquent le facteur d'absorption $A(\sigma_o)$, sont indépendants de la pression /I-17/. En effet les paramètres γ et S sont tous deux proportionnels à la densité moléculaire du gaz actif. Pour les faibles pressions, en appelant P_1 la pression du gaz actif on peut

écrire :

$$S \simeq S^\circ P_1$$

$$\gamma \simeq \gamma_1 P_1$$

où S° est l'intensité de la raie en cm^{-2} par unité de pression et γ_1 le coefficient d'autoélargissement du gaz actif par unité de pression.

Le coefficient d'absorption au centre de la raie est alors indépendant de P_1. On a en effet la relation :

$$\alpha (\sigma_o) = S^\circ / \pi \gamma_1$$

Il n'en est plus de même pour le mélange d'un gaz actif et d'un gaz perturbateur étranger, à moins que l'on opère à concentration constante et non à pression partielle de gaz actif constante. Dans ce cas l'intensité de la raie est proportionnelle à P_1 (pression partielle du gaz actif) et la demi-largeur γ de la raie de LORENTZ est donnée par une relation linéaire de γ_1 et de γ_2 (élargissement dû aux gaz étrangers par unité de pression).

$$S = S^\circ P_1$$

$$\gamma = \gamma_1 P_1 + \gamma_2 P_2$$

où P_2 est la pression partielle du gaz perturbateur.

Le coefficient d'absorption au centre de la raie est alors donné par la relation :

$$\alpha (\sigma_o) = \frac{S^\circ P_1}{\pi (\gamma_1 P_1 + \gamma_2 P_2)}$$

$$= \frac{S^\circ C}{\pi (\gamma_1 C + \gamma_2)}$$

$C = P_1/P_2$ étant la concentration du mélange.

On voit que pour un mélange gazeux donné à une concentration C constante, $\alpha(\sigma_o)$ ne dépend pas des pressions partielles P_1 et P_2. Le facteur d'absorption $A(\sigma_o)$ au centre de la raie ne dépend pas de la pression totale P du mélange. C'est ce qu'on peut constater sur la figure I-4 : on y donne l'allure de la raie de rotation pure $J = 2 \rightarrow 3$ de HCl perturbé par He pour diverses valeurs de la pression totale P du mélange. Dans tous les cas, la concentration est la même et est égale à 1/180 environ. On voit que, aux erreurs expérimentales près, la hauteur de la raie est la même pour les quatre courbes, sauf peut-être pour la première. Par la suite, nous verrons que cet effet est dû à l'existance de deux raies isotopiques qui se recouvrent. Nous voudrions, à ce propos, faire une remarque : de nombreux expérimentateurs ont émis l'hypothèse que la concentration du mélange gazeux pouvait varier, sous l'influence de phénomènes d'adsorption et de désorption sélectives par les parois de la cuve, sous l'effet de la pression totale. Il semblerait, au vu des résultats présentés dans la figure I-4 que ces variations soient trop faibles, du moins dans les domaines de concentration et de pression que nous avons explorés, pour être expérimentalement décelables.

Ainsi l'expérimentation à concentration constante non encore utilisée à notre connaissance, présente au moins trois avantages :

a) - Le facteur d'absorption $A(\sigma_o)$ au maximum de la raie est connu avec une assez bonne précision puisqu'il est la moyenne de trois ou quatre valeurs obtenues séparémment dans des conditions expérimentales différentes, liées aux variations du seul paramètre P.

b) - L'invariance de $A(\sigma_o)$ constitue un contrôle commode de la qualité de la manipulation.

c) - Les paramètres intensité et demi-largeur sont mesurés sur des raies d'absorption de même hauteur, affectées du même bruit de fond et de la même incertitude sur la ligne de base.

I.3.2. Mesure approchée de la demi-largeur à mi-hauteur.

Pour mesurer les demi-largeurs on pourrait tracer les variations du coefficient d'absorption $\alpha(\sigma)$ en fonction du nombre d'onde σ et mesurer directement γ sur les courbes mais il est alors impossible de tenir compte

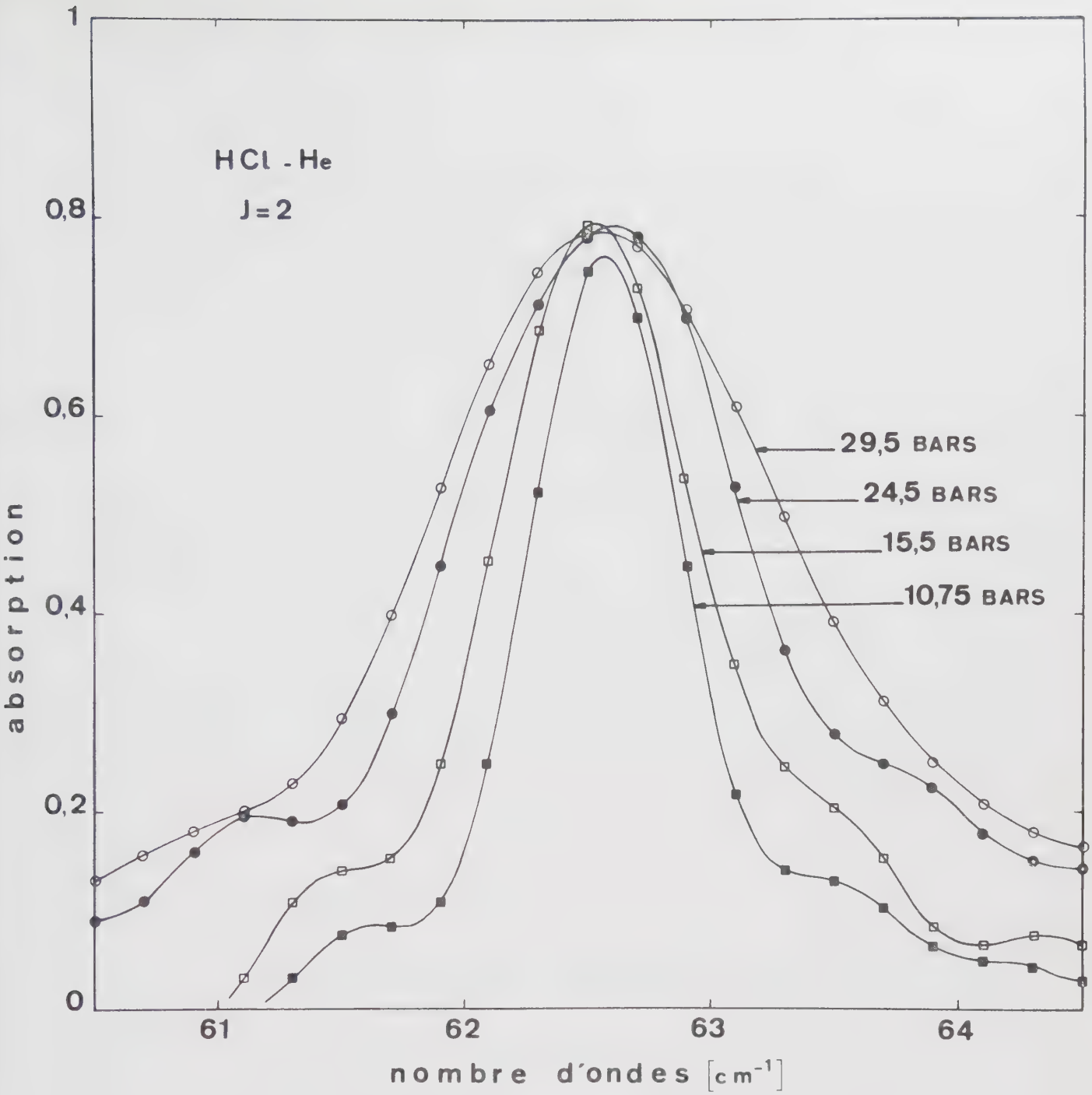

FIGURE I-4 : Absorption de HCl perturbé par He pour différentes valeurs de la pression totale du mélange gazeux pris en concentration constante.

de la fonction d'appareil qui affecte le facteur d'absorption $A(\sigma)$. Aussi nous avons mis au point une méthode /I-18/ dérivée de celle présentée par DOWLING /I-19/, qui permet de mesurer la demi-largeur γ d'une raie sur le massif d'absorption $A(\sigma)$ à partir de la détermination expérimentale de $A(\sigma_o)$ au centre de la raie.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que :

$$A(\sigma) = 1 - \exp\left[- \frac{S1}{\pi} \frac{\gamma}{(\sigma - \sigma^o)^2 + \gamma^2} \right]$$

Au centre de la raie $\sigma = \sigma_o$

$$A(\sigma_o) = 1 - \exp\left[- Q \right]$$

en posant $Q = S1/\pi\gamma$

Q est indépendant de la pression totale et ne dépend que de la concentration C du mélange gazeux :

$$Q = \frac{So\ 1\ C}{\pi\ (\gamma_1\ C + \gamma_2)}$$

Définissons une pseudo-demi-largeur γ_e /I-19/ telle que :

$$A(\sigma_o + \gamma_e) = A(\sigma_o)/2$$

Dans ces conditions on a :

$$1 - \exp\left[\frac{- Q}{1 + (\gamma_e/\gamma)^2} \right] = \frac{1 - \exp\left[- Q \right]}{2}$$

En posant $T(\sigma_o) = 1 - A(\sigma_o) = \exp\left[- Q\right]$

l'expression précédente devient :

$$\left[T(\sigma_o)\right]^{1/\left[1 + (\gamma_e/\gamma)^2\right]} = \frac{1 + T(\sigma_o)}{2}$$

d'où une relation entre la demi-largeur γ_e et la demi-largeur γ de LORENTZ :

$$\frac{\gamma_e}{\gamma} = \frac{\log T(\sigma_o)}{\log \frac{T(\sigma_o) + 1}{2}} - 1 \qquad \text{(I-13)}$$

Connaissant la valeur expérimentale de γ_e (que l'on mesure directement à mi-hauteur du massif d'absorption) et celle de $T(\sigma_o)$ on en déduit γ .

De plus la mesure de $T(\sigma_o)$ et le calcul de γ permettent de déterminer l'intensité intégrée S de la raie de rotation. En effet, on sait que :

$$T(\sigma_o) = \exp\left[-S1/\pi\gamma\right] \qquad \text{(I-14)}$$

si on connait γ on en déduit S.

Ces déterminations nécessitent une bonne connaissance de la ligne de base (correspondant à $A(\sigma) = 0$) et de la ligne d'absorption maximale pour laquelle $A(\sigma) = 1$. Pour cela, on considère d'une part, qu'il n'y a aucune absorption entre deux raies spectrales pour la pression la plus faible du gaz perturbateur, et d'autre part, que pour HCl pur et pour une pression suffisante la saturation des raies donne l'absorption maximale $A(\sigma) = 1$.

I.3.3. Discussion.

Cette méthode s'est révélée particulièrement intéressante et rapide dans le cas de raies spectrales isolées telles que, par exemple, les raies de rotation de HF ou de HBr. Elle exige évidemment que la raie soit bien résolue, c'est à dire que, compte tenu des remarques formulées dans la section I.1.5 , il faut un peu sacrifier la qualité du rapport signal sur bruit au bénéfice de la résolvance du spectromètre.

Avec la molécule HCl il se présente malheureusement une difficulté due à la présence de la raie correspondant à $H^{37}Cl$ au côté de la raie de rotation de $H^{35}Cl$. Chaque raie spectrale est doublée et se compose de la somme de

deux Lorentziennes /I-14/.

Le coefficient d'absorption peut s'écrire :

$$\alpha'(\sigma) = \frac{S_{35}}{\pi} \frac{\gamma_{35}}{(\sigma - \sigma^{o}_{35})^2 + \gamma^2_{35}} + \frac{S_{37}}{\pi} \frac{\gamma_{37}}{(\sigma - \sigma^{o}_{37})^2 + \gamma^2_{37}} \qquad \text{(I-15)}$$

où l'intensité intégrée S_{37} est à peu près égale au tiers de S_{35} si l'on tient compte qu'il y a une molécule de $H^{37}Cl$ pour 3,065 molécules de $H^{35}Cl$. L'existence de cette double structure rend difficile la mesure en position du centre de la raie la plus intense due à $H^{35}Cl$ car le maximum apparent du massif d'absorption observé est légèrement déplacé vers la raie la plus faible de $H^{37}Cl$. Par contre, l'écart $\delta = \sigma^{o}_{35} - \sigma^{o}_{37}$ peut se calculer avec une excellente approximation à partir des constantes de rotation de $H^{37}Cl$ et $H^{35}Cl$ déterminées en vibration-rotation.

En effet, on sait que :

$$\sigma_o = 2B_0 (J + 1) + 4D_0 (J + 1)^3$$

Dans ces conditions, si l'on admet que les effets des intéractions des perturbateurs sur les deux molécules isotopiques sont pratiquement identiques et que, par conséquent $\gamma_{37} = \gamma_{35}$, le facteur d'absorption au centre de la raie devient :

$$A(\sigma_o) = 1 - \exp\left[- \frac{S1}{\pi\gamma} \left(1 + \frac{1}{3\left[1 + (\delta/\gamma)^2\right]}\right)\right]$$

Dès que l'écart δ n'est plus négligeable devant γ, l'absorption maximale dépend de la pression totale et augmente légèrement avec elle ; l'effet est d'autant plus sensible que δ est plus grand, c'est à dire que le nombre de rotation J de la raie est plus élevé. La figure I-5, correspondant à la transition $J = 7 \rightarrow 8$, où l'écart isotopique est de l'ordre de 0,25 cm^{-1}, illustre cette augmentation du facteur d'absorption $A(\sigma_o)$ au centre de la raie avec la pression totale du mélange gazeux.

Nous avons simulé ce phénomène sur ordinateur en calculant le facteur de transmission $A'(\sigma) = 1 - \exp[-\alpha'(\sigma)1]$ où $\alpha'(\sigma)$ est l'expression donnée en (I-15), pour différentes valeurs linéairement croissantes de la

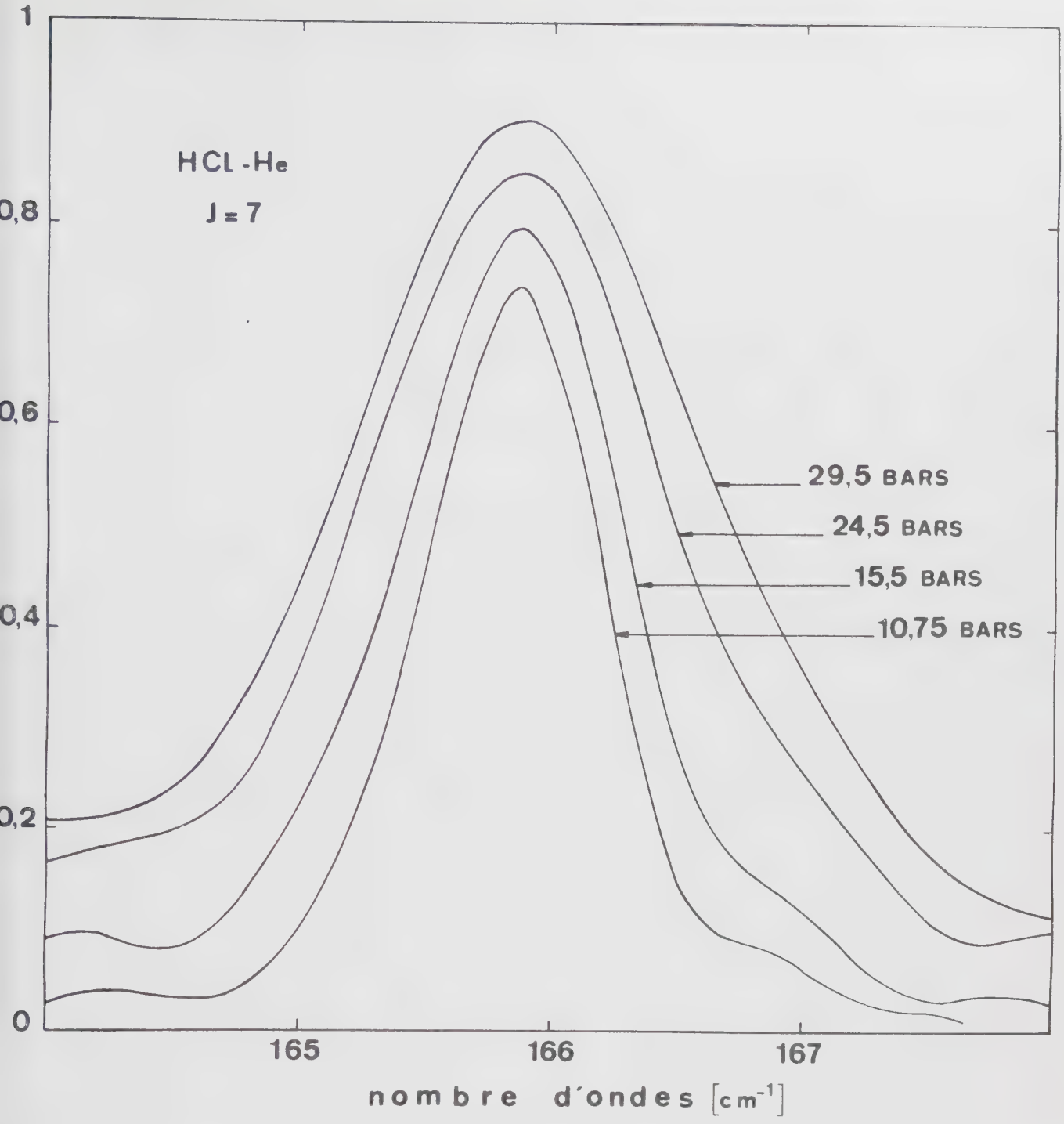

FIGURE I-5 : Variation de la valeur du maximum d'absorption avec la pression due à la contribution de la raie isotopique H^{37} Cl.

demi-largeur γ et pour une valeur de $\delta = 0{,}25\ cm^{-1}$.

Sur la figure I-6, on donne l'allure des différentes courbes d'absorption. On constate une augmentation du facteur de transmission $A(\sigma_o)$ et en même temps un léger déplacement du centre de la raie spectrale vers la raie isotopique $H^{37}Cl$ la plus faible. Ces résultats montrent combien il serait illusoire, à notre avis, d'essayer de mettre expérimentalement en évidence le déplacement de la fréquence de résonance, toujours très faible, prévu par la théorie, du moins en ce qui concerne les raies de rotation de J élevé.

En conclusion, la méthode proposé dans le paragraphe I.3.2. précédent donne des valeurs acceptables de l'élargissement des raies par unité de pression du gaz perturbateur mais affecte d'une erreur par excès les mesures de la demi-largeur γ et de l'intensité S de la raie. De plus, elle n'est applicable que lorsque la raie est parfaitement résolue, ce qui n'est évidemment pas le cas en général puisque la raie est déformée par la fonction d'appareil. Elle permettra cependant de déterminer des valeurs approchées des paramètres γ et S destinées au calcul de la première iteration dans la méthode que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

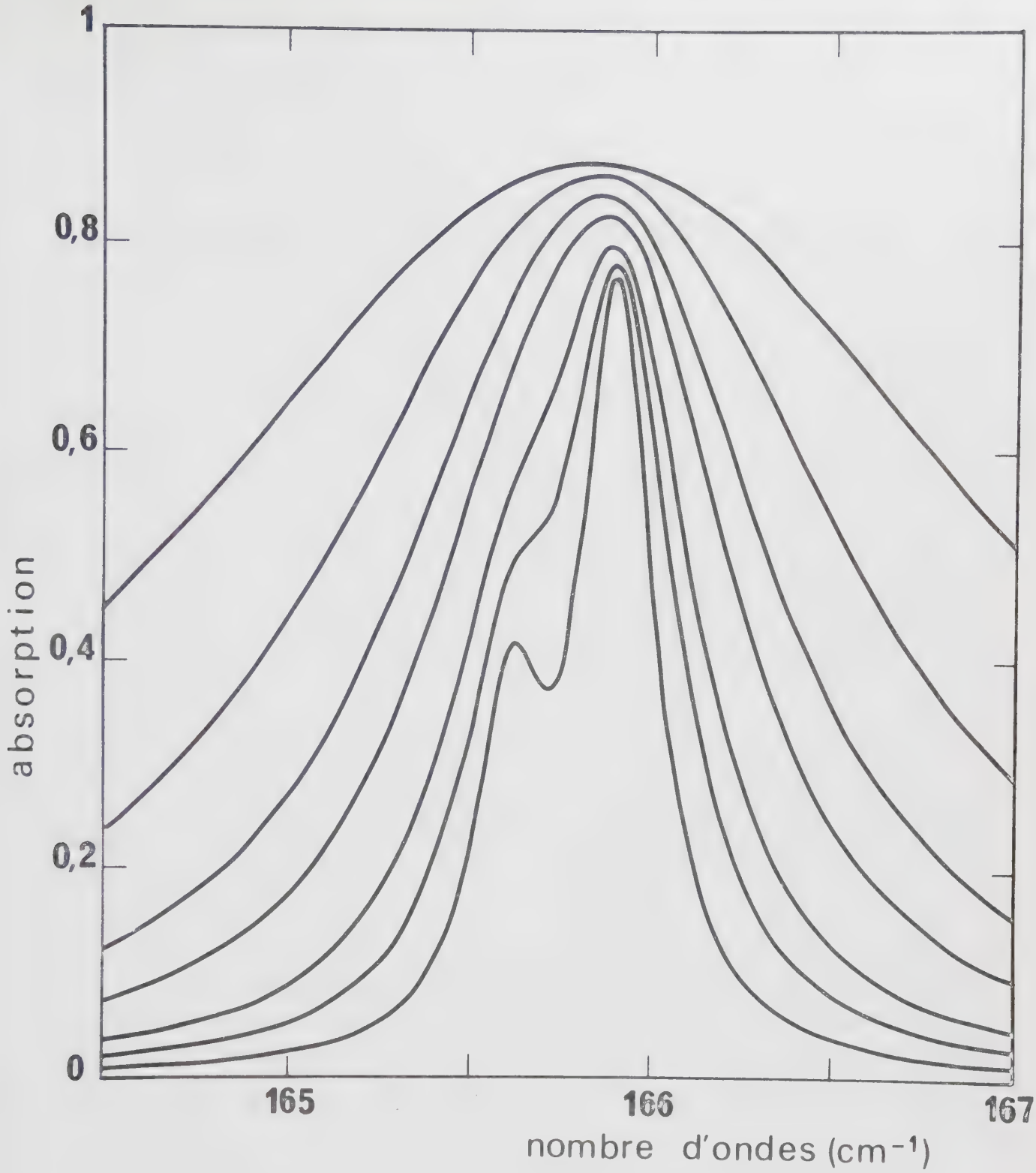

FIGURE I-6 : Courbes d'absorption due au recouvrement de deux raies de LORENTZ dont les centres sont distants de 0,25 cm^{-1} .

I.4 DETERMINATION DES DEMI-LARGEUR ET INTENSITE PAR UNE METHODE DE REGRESSION NON LINEAIRE

En spectrométrie, comme dans la plupart des sciences expérimentales, le problème qui se pose est de relier au mieux le phénomène physique aux observations expérimentales, compte tenu des distorsions éventuelles apportées par l'appareil de mesure. Nous réalisons ce lien /I-20/ en essayant dans un premier temps de trouver un modèle mathématique par des considérations théoriques sur le phénomène étudié. Ce modèle sera en général non linéaire par rapport à un certain nombre de paramètres à déterminer. Dans un deuxième temps il faut s'assurer que le modèle n'est pas rejeté par l'expérience et rechercher les meilleures valeurs des paramètres pour que le modèle cadre aussi bien que possible avec les données expérimentales.

Le critère de détermination des paramètres le plus souvent employé est celui des moindres carrés c'est-à-dire que nous cherchons les valeurs de ces paramètres qui minimisent la somme des carrés des écarts entre les valeurs du modèle et les valeurs expérimentales correspondantes. Nous sommes ainsi ramenés à un problème d'optimisation classique.

De nombreuses méthodes de minimisation existent ce qui prouve qu'aucune ne donne entière satisfaction. Nous avons alors cherché un algorithme qui soit le plus sûr possible et qui utilise de ce fait plusieurs méthodes : GAUSS-NEWTON, gradient etc... suivant les particularités du modèle. Nous avons également recherché un algorithme qui permette la critique du modèle par des renseignements statistiques tels que corrélation entre les paramètres, intervalles de confiance sur les paramètres, tests statistiques sur les écarts entre valeurs théoriques et expérimentales.

Signalons enfin que cette méthode permet de tenir compte, de façon originale, de la déformation des mesures expérimentales par l'appareil de mesure. La méthode couramment employée dans ce cas /I-15, I-16/ consiste

à faire subir au profil spectral expérimental une pseudo-déconvolution. Or le problème de la déconvolution est plus difficile à traiter que celui de la convolution, aussi avons nous préféré inclure les effets dûs à la fonction d'appareil directement dans la définition du modèle, par convolution.

Les valeurs initiales des paramètres demi-largeur γ et intensité S du modèle sont celles déterminées de façon approchée par la méthode exposée dans le paragraphe I.3. L'ajustement progressif de ces paramètres se fait au cours de plusieurs itérations.

I.4.1 Exposé de la méthode

Le principe de la méthode de régression non linéaire est exposé en particulier, dans les références /I-21, I-22/, nous ne le rappellerons que brièvement.

Soit A (σ) une fonction numérique quelconque de la variable σ, qui est, en ce qui nous concerne, le spectre d'absorption d'une raie spectrale fonction du nombre d'onde σ. A chaque valeur σ_i, la mesure expérimentale de l'absorption donne une valeur A_{iexp} et le graphe des couples ordonnés (σ_i, A_{iexp}) représente la loi expérimentale.

On peut choisir pour modèle de cette raie une fonction analytique $A(\sigma)$ dictée par des considérations théoriques, liées au phénomène étudié. Soit $A(\sigma ; p_1 \ldots p_M)$ cette loi dans laquelle $p_1 \ldots p_M$ sont M paramètres indépendants. Le nombre M de paramètres inconnus est inférieur au nombre N de mesures expérimentales.

Supposons que par des mesures effectuées sur la courbe expérimentale, suivant le processus exposé dans le paragraphe I.3, on ait trouvé des valeurs approchées pour les paramètres $p_1 \ldots p_M$. Il existe un résidu entre la valeur calculée $A_i = A(\sigma_i ; p_1 \ldots p_M)$ à l'aide de ces valeurs approchées et la valeur A_{iexp} mesurée. Nous utiliserons le critère des moindres carrés pour retoucher par itérations successives les valeurs des

paramètres $p_1 \ldots p_M$ de petites quantités $\Delta p_1 \ldots \Delta p_M$.

Pour cela il faut que l'expression

$$F\ (p_1 \cdots p_M) \ = \ \sum_{I=1}^{N} \ (A_i - A_{i\ exp})^2$$

soit minimale, c'est-à-dire que toutes les dérivées partielles $\frac{\partial F}{\partial p_j}$ soient nulles simultanément.

Si on néglige les dérivées partielles d'ordre supérieur à deux, lors d'une variation $\Delta p_1 \ldots \Delta p_M$ des paramètres, on peut écrire :

$$\frac{\partial F(p_1 + \Delta p_1 \cdots p_M + \Delta p_M)}{\partial p_j} = \frac{\partial F(p_1 \cdots p_M)}{\partial p_j}$$

$$+ \sum_{1=1}^{M} \frac{\partial^2 F(p_1, \ldots, p_M)}{\partial p_j \cdot \partial p_1} \ \Delta p_1$$

Supposons qu'à l'itération k toutes les dérivées partielles

$$\frac{\partial F(p_1 + \Delta p_1, \ldots, p_M + \Delta p_M)}{\partial p_j}$$

soient nulles, on a, en notations matricielles :

$$0 = [\partial F/\partial p]^k + [G]^k \cdot [\Delta p]^k$$

où $[\partial F/\partial p]^k$ et $[\Delta p]^k$ sont des matrices colonnes de M lignes et $[G]^k$ une matrice carrée de M lignes et M colonnes.

L'indice k indique que nous sommes à l'itération k.

Le terme de la ligne j et de la colonne ℓ de la matrice G sera de la forme :

$$G_{j1} = \frac{\partial^2 F}{\partial p_j \partial p_1}$$

On calcule les Δp qui annulent les dérivées partielles par la relation :

$$[\Delta p]^k = -[G^{-1}]^k [\partial F/\partial p]^k$$

Remarques :

1°) - Calcul des dérivées partielles

La dérivée partielle du premier ordre de F par rapport à p_j étant :

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} = 2 \sum_{i=1}^{N} (A_i - A_{iexp}) \frac{\partial A_i}{\partial p_j}$$

on pose :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial p_j \partial p_1} \simeq 2 \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial A_i}{\partial p_j} \frac{\partial A_i}{\partial p_1}$$

en négligeant le terme de deuxième ordre, facteur de la quantité $(A_i - A_{iexp})$, toujours faible, dans la mesure évidemment où l'approximation des paramètres n'est pas trop mauvaise.

En notation matricielle on pose :

$$\left[A - A_{exp}\right] = A \text{ (matrice colonne à N lignes)}$$

$$\left[\frac{\partial A}{\partial p}\right] = D \text{ (matrice à N lignes et M colonnes)}$$

$$\left[\frac{\partial F}{\partial p}\right] = 2\ D^T\ .A$$

en appelant D^T la matrice transposée de D. Dans ces conditions, la matrice devient :

$$\left[G\right] = 2\ D^T\ .D$$

On a alors :

$$\left[\Delta p\right]^k = -\left[(D^T.D)^{-1}.D^T.A\right]^k$$

2°) - Calcul de l'écart type sur chaque paramètre

En supposant que $(A_i - A_{iexp})$ est une variable aléatoire de moyenne nulle et de même variance σ^2 en chaque point expérimental

$$\begin{aligned} Var(\Delta p) &= Var\{(D^TD)^{-1}\ D^TA\} \\ &= (D^TD)^{-1}\ D^T\ Var\ A\ \{(D^TD)^{-1}\ D^T\}^T \\ &= (D^TD)^{-1}\ D^T.\sigma^2.I\{(D^TD)^{-1}\ D^T\}^T \end{aligned}$$

I étant la matrice unité

D^TD est symétrique donc

$$\left[(D^TD)^{-1}\right]^T = (D^TD)^{-1}$$

$$Var(\Delta p) = \sigma^2(D^TD)^{-1}$$

L'écart type sur chaque paramètre est alors égal à la racine carrée de la variance multipliée par la racine carrée du terme diagonal correspondant.

I.4.2 Choix du modèle théorique de la forme de raie

Si le spectromètre était parfait, c'est-à-dire s'il se comportait comme un filtre dont la réponse percussionnelle est une fonction de DIRAC, le spectre d'absorption d'une raie spectrale pourrait se représenter par :

$$A'(\sigma) = 1 - \exp\left[-\alpha'(\sigma)\ell\right]$$

où $\alpha'(\sigma)$ est l'expression (I-15) du paragraphe I.3.3 et ℓ la longueur utile de la cuve d'absorption.

$$A'(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{S\ell}{\pi}\left\{\frac{\gamma}{(\sigma-\sigma^{o}_{35})^2+\gamma^2} + \frac{1}{3}\,\frac{\gamma}{(\sigma-\sigma^{o}_{37})^2+\gamma^2}\right\}\right]$$

Nous avons vu que, du fait de la limitation de la différence de marche optique, le spectre obtenu est égal à la convolution de $A'(\sigma)$ par la fonction d'appareil $F(\sigma)$.

Le modèle théorique $A(\sigma)$ de la forme de la raie spectrale enregistrée est donc :

$$A(\sigma) = A'(\sigma) * F(\sigma)$$

Reste à choisir la fonction $F(\sigma)$. Il faut pour cela mettre à profit les différentes remarques que nous avons faites dans le paragraphe I-1. Supposons, par exemple, que l'on veuille résoudre la raie aussi bien que possible. Nous avons vu que cela exigeait un produit γX voisin de 1. Nous choisissons donc d'effectuer nos expériences dans un domaine de pression tel que les demi-largeurs de raies observées soient suffisamment grandes pour que X ait une valeur raisonnable (par exemple 2 ou 3 cm). Dans ce cas, nous pouvons utiliser un diaphragme du faisceau lumineux d'un diamètre relativement grand (par exemple 5 mm). Nous obtenons ainsi une énergie lumineuse importante tout en respectant les conditions du paragraphe I.1.2, même pour

des nombres d'onde de l'ordre de 250 cm^{-1}. L'influence de la fonction d'appareil due au diaphragme est dans ce cas pratiquement éliminée. Ceci est d'autant plus vrai que X est plus petit. Si l'on désire au contraire avoir un rapport signal sur bruit maximum dans le spectre, on est pratiquement sûr de n'avoir à tenir compte que de la fonction d'appareil F (σ)

Le modèle théorique obtenu en convoluant A' (σ) par F (σ), étant ainsi déterminé, nous l'adaptons au profil expérimental en faisant varier les paramètres

$$\frac{S\ell}{\pi} \quad , \quad \sigma_{35}^{0} \quad \text{et} \quad \gamma$$

à partir des résultats approchés, obtenus suivant la méthode décrite en I.3.2. L'écart $\delta = \sigma_{35}^{0} - \sigma_{37}^{0}$ est calculé au préalable, on peut aussi introduire comme paramètre à itérer une légère translation en ordonnée du facteur de transmission, afin de prendre comme ligne de base la valeur de la transmission entre deux raies de rotation pour la pression du gaz perturbateur la plus faible.

Les valeurs des paramètres demi-largeur γ, intensité S, centre de la raie σ_o retenus sont ceux utilisés par la méthode au cours de la dernière itération.

I.4.3 Résultats obtenus

A titre d'exemple, nous allons donner une application de notre méthode à la détermination de la demi-largeur γ et de l'intensité S d'une raie de rotation pure de l'acide chlorhydrique gazeux perturbé par de l'argon.

Nous présentons les résultats pour la sixième raie (transition J = 6→7 à 145,40 cm^{-1}) pour deux pressions différentes. Dans chaque cas l'expérimentation a été faite avec une même concentration du mélange gaz-actif gaz-perturbateur ; l'intérêt de cette façon de procéder a été exposé

dans le paragraphe I-3. Dans le cas des figures I-7 et I-8 la longueur de l'interférogramme par rapport à la frange centrale de différence de marche nulle est suffisamment grande pour que, à la différence de marche maximale choisie, le signal enregistré n'émerge plus du bruit de fond. Dans ces conditions nous avons vu que le profil spectral restitué n'est pratiquement pas perturbé par la fonction d'appareil ; les pieds, pouvant subsister dans le spectre, sont noyés dans le bruit de fond et le rapport signal sur bruit au centre de la raie spectrale est encore très bon.

Sur la figure I-7 nous donnons en trait continu l'allure de l'une des raies d'absorption de HCl perturbé par l'argon sous une pression totale de 20 Bars ; la concentration du mélange gazeux est égale à 1/580 environ. Nous avons porté en tirets le profil théorique d'une raie d'absorption de LORENTZ, calculé avec les valeurs de S et de γ obtenues à la dernière itération. Ce profil est convolué par la fonction d'appareil F (σ) pour une valeur de X égale à 2,2558 cm. Sur la figure I-8 nous donnons avec les mêmes conventions la courbe d'absorption de HCl sous une pression de 10 Bars. Nous constatons dans ces deux cas une excellente coïncidence entre les profils théoriques et expérimentaux. Dans toute la région spectrale nécessaire à la détermination des paramètres S et γ la fonction d'appareil ne perturbe pratiquement pas la raie d'absorption. On notera cependant que le choix d'un très long interférogramme introduit dans le spectre un bruit de fond important mais dont l'effet n'est sensible que dans les ailes de la raie (voir Fig. I-8). Compte-tenu des valeurs de X et de γ on retrouve bien les conclusions du paragraphe I.1.5. En outre les valeurs numériques des demi-largeurs et des intensités S montrent que, conformément à la théorie, leurs variations en fonction de la pression sont pratiquement linéaires.

Nous donnons aussi la valeur du paramètre σ^{o}_{35} ; l'écart entre σ^{o}_{35} et σ^{o}_{37} est calculé théoriquement.

Afin d'étudier l'influence de la fonction d'appareil, dans le cas où nous désirons que le rapport signal sur bruit dans le spectre soit maximum, nous n'avons pris que la moitié environ de l'interférogramme

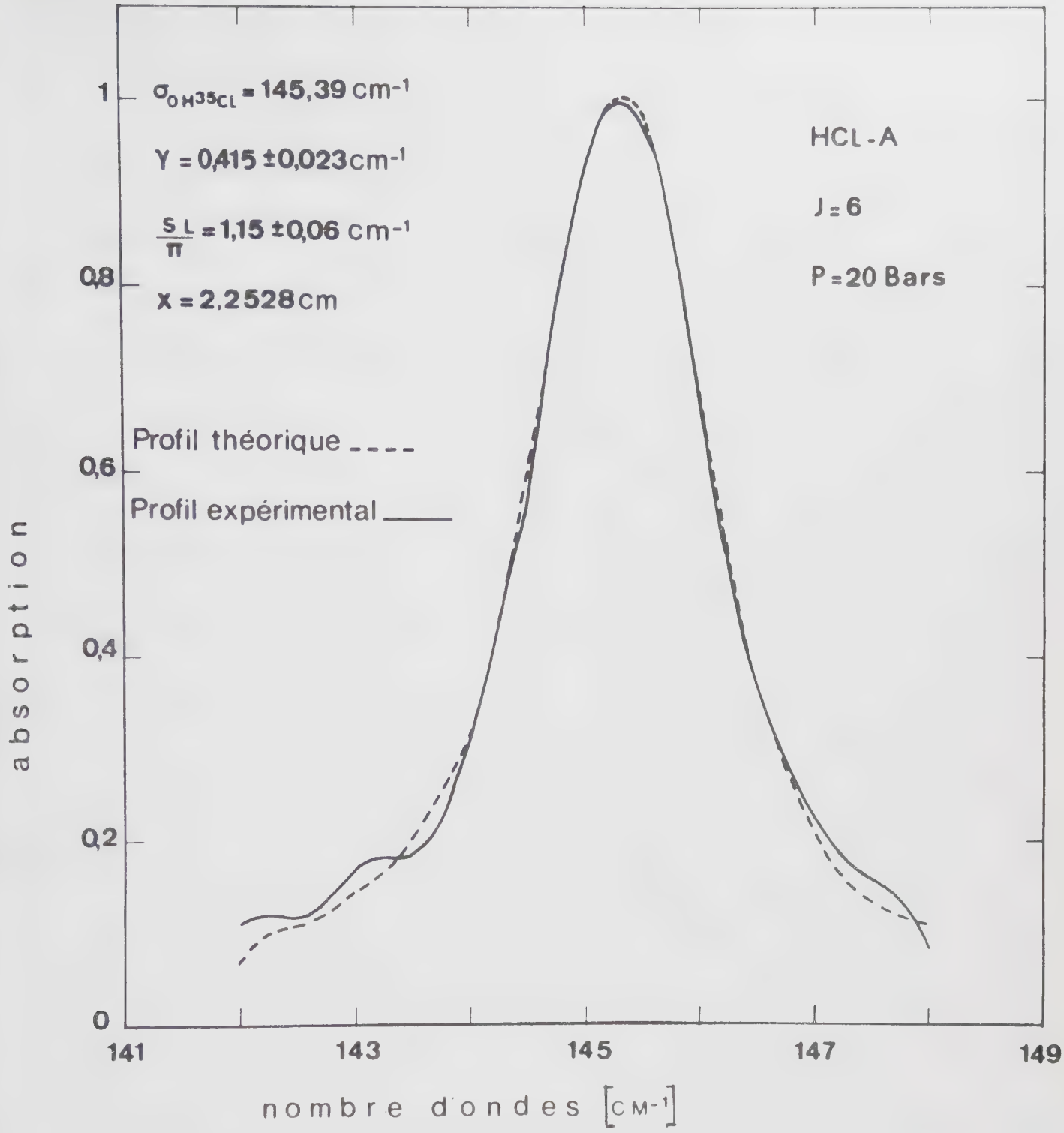

FIGURE I-7 : Absorption de HCl perturbé par A sous une pression totale de 20 Bars. Transition J = 6 → 7 du spectre de rotation pure. L'épaisseur de gaz traversé est de 0,5 cm.

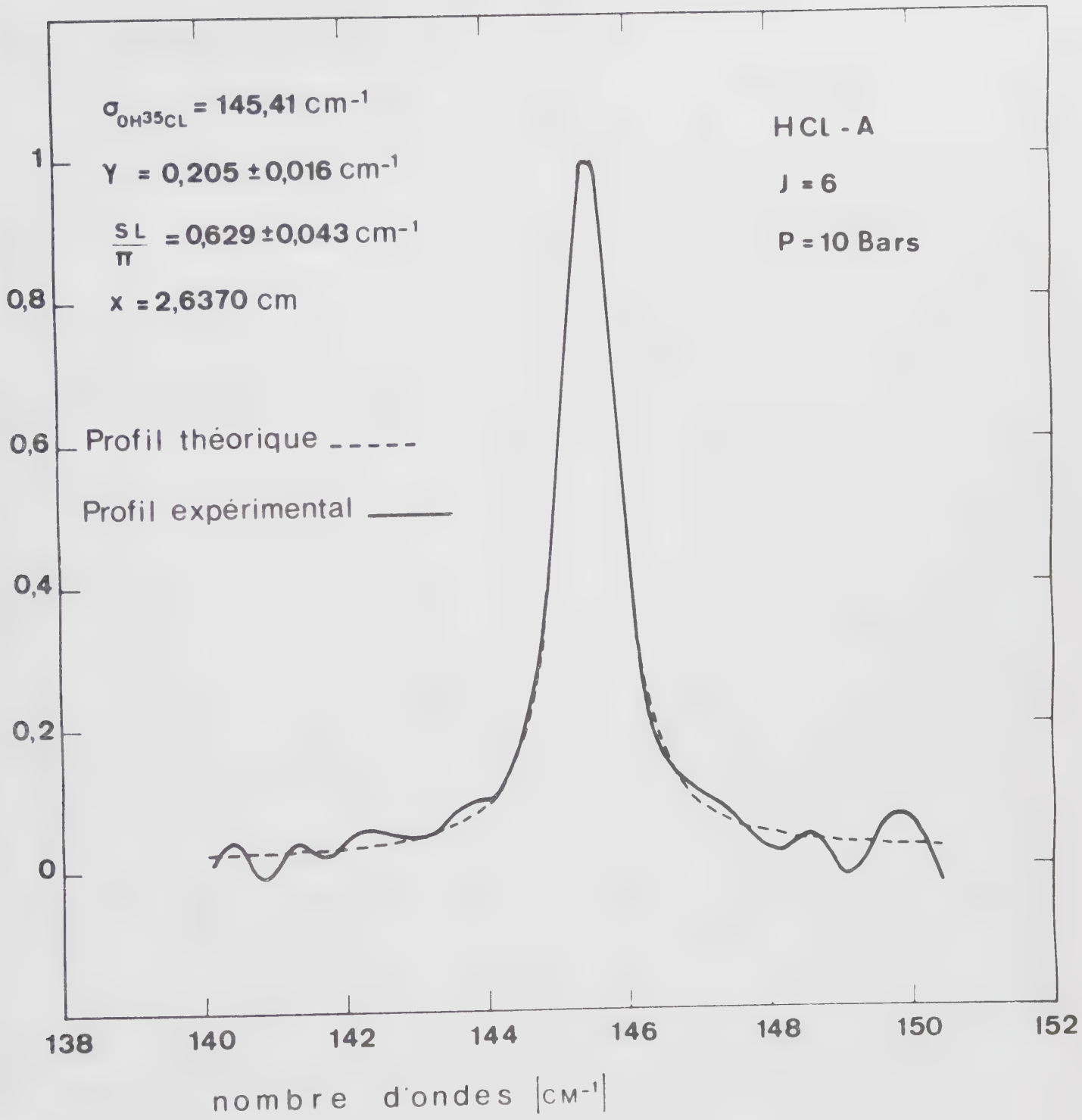

FIGURE I-8 : Influence de la pression sur les demi-largeur et intensité S de la raie de rotation J = 6.

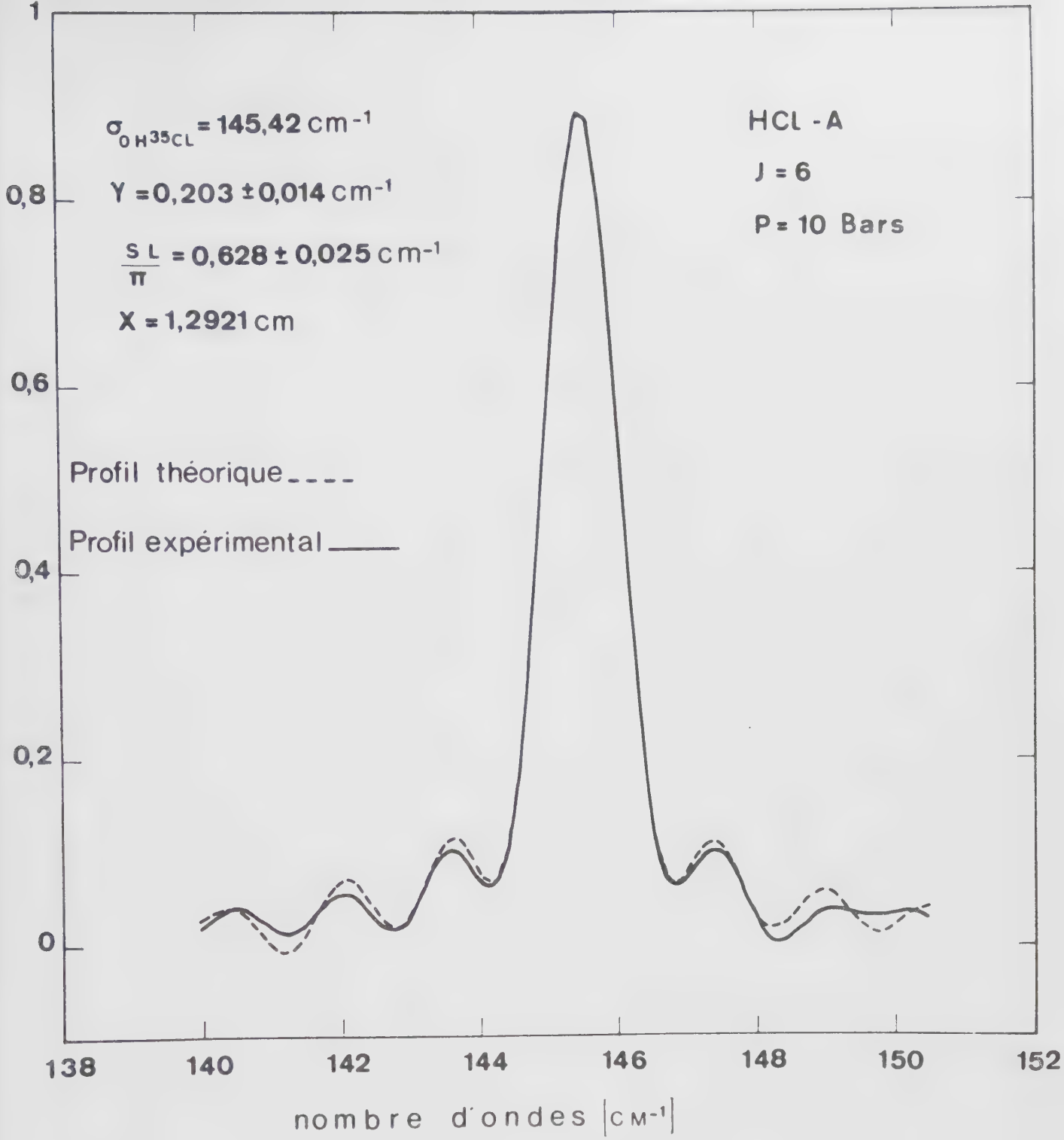

FIGURE I-9 : Influence de la fonction d'appareil du spectromètre de FOURIER sur le profil d'absorption.

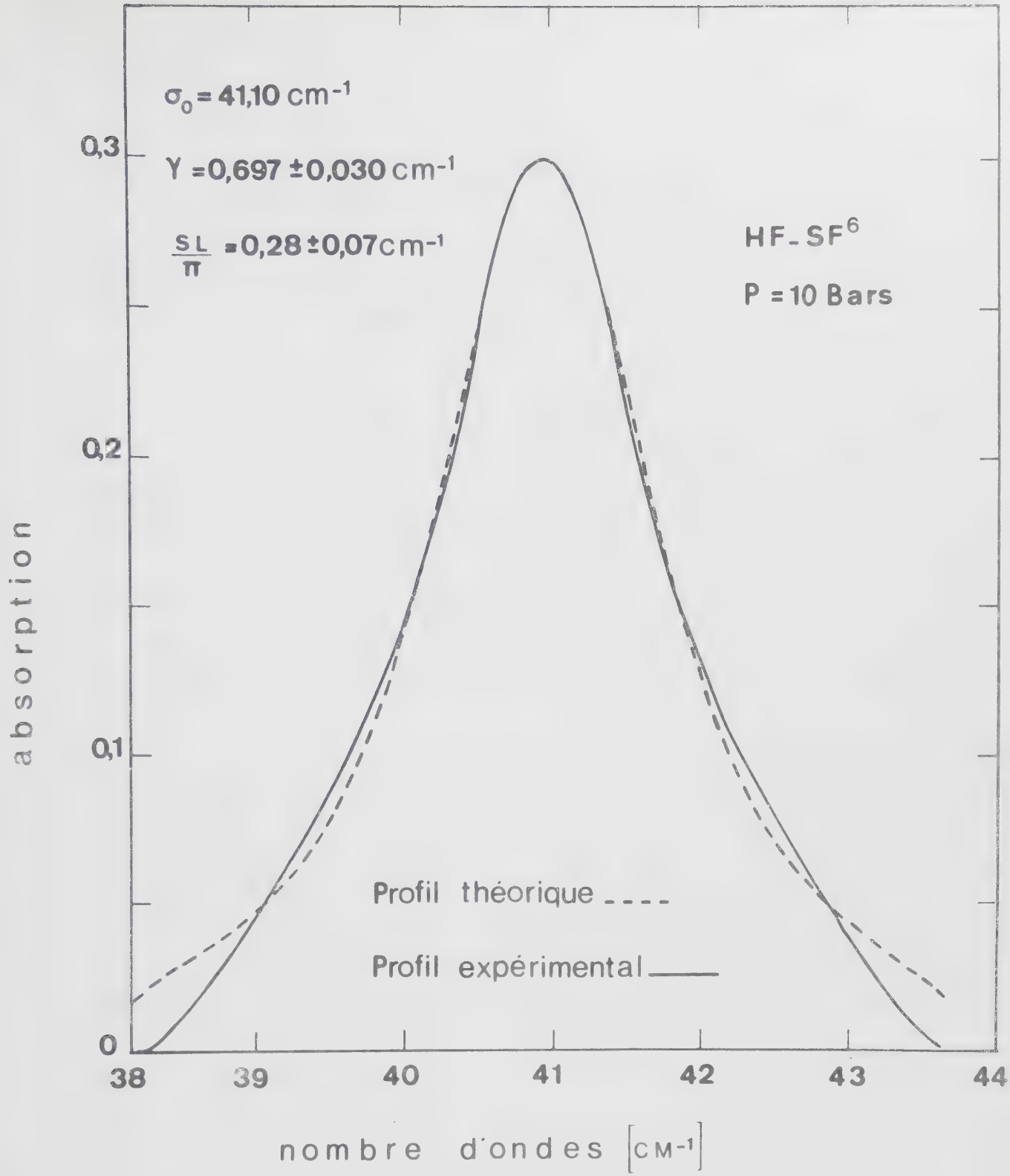

FIGURE I-10 : Absorption de HF perturbé par SF^6 sous une pression totale de 10 Bars. Transition J = 0 → 1 du spectre de rotation pure. Le profil est enregistré sur un spectromètre à réseaux. L'épaisseur de gaz traversé est de 10 cm.

correspondant à l'expérience effectuée sous 10 Bars et nous en avons calculé la transformée de FOURIER (Fig. I-9). Nous constatons l'apparition de pieds importants et corrélativement une diminution du bruit de fond. Après les différentes itérations les valeurs des paramètres σ_o, γ et S sont tout à fait comparables à celles portées sur la figure I-8.

Enfin, pour illustrer la généralité de notre méthode, tout en la testant, nous avons calculé la demi-largeur γ de la raie de rotation de HF perturbée par SF^6 sous une pression de 10 Bars et nous l'avons comparée à celle calculée après déconvolution /I-23/. Les résultats expérimentaux utilisés nous ont été aimablement communiqués par G. BACHET. Ils ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre classique /I-24/, équipé de réseaux de petites dimensions dont le système de filtrage est réalisé soit avec des pastilles par transmission, soit avec des grilles par réflexion. La résolution de l'appareil varie suivant l'intervalle spectral analysé de 0,5 à 1 cm^{-1}.

Le gaz fluorhydrique ne comportant pas d'isotope, le coefficient d'absorption α (σ) peut être représenté par une fonction de LORENTZ unique. Le facteur d'absorption A (σ) est convolué par la fonction d'appareil qui est dans ce cas l'enregistrement par le spectromètre d'une raie très fine de rotation du gaz actif pur sous une très faible pression (3,5 mm Hg). Sur la figure I-10 la courbe en trait continu se rapporte au profil expérimental, tandis que celle en tirets représente le profil théorique ajusté par notre procédé. Ce dernier nous donne une valeur de γ égale à 0,697 $\pm$ 0,030 cm^{-1} alors que celle publiée par G. BACHET est égale à 0,70 cm^{-1}.

I.5 CONCLUSIONS

Nous avons tenté dans ce premier chapitre de résoudre les deux principaux problèmes qui se posent au spectroscopiste lorsqu'il veut réaliser et exploiter au mieux une expérience.

Le premier problème consiste à déterminer les conditions expérimentales optimales permettant de faire des mesures aussi bonnes que possible.

Ceci est particulièrement délicat en spectrométrie par transformation de FOURIER car, ne l'oublions pas, l'expérimentateur ne dispose à la fin de l'expérience que de l'interférogramme. Nous avons donné des critères très simples (différence de marche maximale, taux d'amplification, taux de dérive acceptable) permettant d'atteindre ce résultat.

Le deuxième problème est celui de l'exploitation du spectre obtenu après transformation de FOURIER ; notamment, en ce qui concerne le calcul de la demi-largeur, de l'intensité et éventuellement de la fréquence de résonance d'une raie de rotation d'une molécule diatomique perturbée par un gaz étranger.

Le procédé que nous proposons se déroule en deux temps :

- estimation des valeurs approchées de ces paramètres directement sur la raie d'absorption au moyen d'une relation simple.

- affinement de ces valeurs par une méthode de régression non linéaire qui, au cours de plusieurs itérations successives, fait varier les paramètres de la forme de raie théorique jusqu'à ce que le profil calculé vienne se superposer au profil expérimental.

Ce processus très général permet de prendre à la fois en considération, les effets de la fonction d'appareil et, éventuellement, les contributions dues aux raies isotopiques. Par contre, le choix nécessaire d'un modèle théorique pour représenter la raie spectrale en constitue une certaine limitation. Dans le cas qui nous préoccupe, en infrarouge lointain, le modèle de LORENTZ choisi pour décrire la forme des raies de rotation pure, élargies par chocs, est bien adapté au problème. Non seulement, son choix est compatible avec l'approximation de choc qui sera développée au chapitre II mais, de plus on n'observe pas d'écart entre ce profil théorique et le profil expérimental enregistré, dans la région centrale de la raie. Les valeurs de la demi-largeur γ et de l'intensité S nous paraissent être alors obtenues avec une précision très acceptable, (en général de l'ordre de 5%) compte tenu des erreurs expérimentales.

*
* *

CHAPITRE II

CALCUL DE LA DEMI-LARGEUR DES RAIES DE ROTATION PURE DES MOLECULES POLAIRES EN SOLUTION DANS UN GAZ COMPRIME

Après l'exposé, dans le chapitre I, de la méthode expérimentale et des techniques utilisées pour mesurer les demi-largeurs à mi-hauteur des raies d'absorption des molécules polaires en infrarouge lointain, nous nous proposons de développer dans ce chapitre le calcul théorique du profil des raies spectrales et le mécanisme de leur élargissement en fonction de la pression.

Dans un premier paragraphe le formalisme de la réponse linéaire de KUBO, nous permettra de montrer que le coefficient d'absorption d'une raie de rotation d'une molécule polaire est égal à la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation du moment dipolaire de la molécule.

Dans un deuxième paragraphe nous montrerons que la théorie d'ANDERSON permet de relier la demi-largeur à mi-hauteur au potentiel intermoléculaire $u\left[R(t)\right]$ où $R(t)$, distance entre la molécule absorbante et la molécule perturbatrice, est une fonction explicite du temps.

Le but de ce chapitre n'est pas tant d'exposer une fois de plus la théorie d'ANDERSON, mais de permettre (du moins nous l'espérons) à un expérimentateur une meilleure compréhension de certaines notions, couramment admises dans les articles théoriques. Cette mise au point a été effectuée à la suite d'un séminaire animé par le Professeur Lewis KLEIN Howard University, Washington, rattaché durant ces deux dernières années au Département de Physique des Intéractions Moléculaires de l'Université de Provence, en tant que Professeur Associé.

II.1 COEFFICIENT D'ABSORPTION D'UN SYSTEME MATERIEL

L'étude de l'absorption d'une onde électromagnétique, par un système matériel S, fournit des renseignements sur la partie du système optiquement active et sur les intéractions qui s'exercent entre les différents composants du système S.

Le résultat de cette étude se traduit, en spectrométrie, par l'expression d'une fonction α (ω) appelée coefficient d'absorption.

II.1.1 Définition du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption α (ω) est défini par le rapport de la puissance moyenne W absorbée par unité de volume, pour la fréquence angulaire ω au flux d'énergie incident $\emptyset$ (ω) pour la même fréquence.

Pour une onde monochromatique plane, qui se propage suivant une direction bien déterminée, la puissance moyenne absorbée par unité de volume est :

$$W_\omega = \frac{\omega}{8\pi} \; | \vec{E} |^2 \; \text{Im } \varepsilon$$

où Im ε est la partie imaginaire de la constante diélectrique du milieu matériel isotrope et $\vec{E}$ (t) le champ électrique associé à l'onde électromagnétique. Le flux incident par unité de surface étant égal à $c\,|\vec{E}|^2/8\pi$ le coefficient d'absorption est égal à :

$$\alpha\ (\omega) = \frac{\omega}{c} \; \text{Im } \varepsilon \qquad \text{(II-1)}$$

Du point de vue de la description physique du phénomène de l'absorption il est préférable d'introduire la polarisation $\vec{P}$ du milieu matériel :

$$\vec{P} = \text{Re} \; \{\chi \, \vec{E}\}$$

Le vecteur polarisation $\vec{P}$ présentant un certain déphasage par rapport au champ $\vec{E}$, la susceptibilité χ est complexe. Dans ces conditions le coefficient d'absorption α (ω) s'écrit :

$$\alpha\ (\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \; \text{Im} \; \chi\ (\omega) \qquad \text{(II-2)}$$

La détermination de α (ω) se ramène donc à celle de χ (ω) pour le milieu considéré, c'est-à-dire au calcul de la valeur moyenne de la polarisation $\langle \vec{P} (\omega) \rangle$ par unité de volume matériel. *

Par définition la valeur moyenne $\langle \vec{P} (\omega) \rangle$ pour le milieu matériel est donnée par :

$$\langle \vec{P} (\omega) \rangle = \frac{1}{V} \; Tr_S \; \rho (\omega) \; \vec{\mu} \qquad (II-3)$$

où V est le volume du système matériel, Tr est le symbôle trace au sens habituel du calcul matriciel, ρ (ω) est la transformée de FOURIER de l'opérateur densité ρ (t) du système S, et $\vec{\mu}$ un opérateur hermitien associé au moment dipolaire instantané de tout le système. Nous sommes donc conduits à calculer l'évolution de l'opérateur ρ (t) sous l'action du champ électromagnétique, à partir des conditions initiales en absence de champ.

II.1.2 Réponse linéaire

L'état du système, décrit par l'opérateur ρ (t), évolue au cours du temps suivant l'équation de LIOUVILLE

$$i \frac{\partial \rho (t)}{\partial t} = \hbar^{-1} \left[H, \; \rho (t) \right] = L \; \rho (t) \qquad (II-4)$$

---

* La valeur moyenne de la polarisation $\vec{P}$ (t) est définie par :

$$\langle \vec{P} (t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi (t - t') \; \vec{E} (t') \; dt'$$

et on a :

$$\langle \vec{P} (\omega) \rangle = \chi (\omega) \; \vec{E} (\omega)$$

où L est l'opérateur de LIOUVILLE, défini pour un système quantique par la relation /II-1, II-2/ :

$$L\,X = \hbar^{-1} \left[H, X \right] \qquad \text{(II-5)}$$

où X est une variable dynamique et H l'Hamiltonien du système S. Dans l'espace de HILBERT L est un opérateur tétraédrique.

Considérons un système matériel S, constitué de molécules polaires de moment $\vec{\mu}$ diluées dans un gaz étranger, soumis à un champ électromagnétique classique $\vec{E}$ (t).

A l'origine, en l'absence de champ, le système étant supposé en équilibre, l'équation (II-4) devient :

$$i \frac{\partial \rho_o}{\partial t} = L_o \rho_o = 0$$

où ρ_o est la valeur de la matrice densité à l'origine et H_o l'Hamiltonien du système en absence de champ. H_o est égal à :

$$H_o = H_1 + H_2 + V$$

où H_1 est l'Hamiltonien du système optiquement actif et H_2 l'Hamiltonien du milieu dans lequel sont plongées les molécules actives. V désigne l'intéraction entre ces deux composants du système total S.

En présence du champ, dans l'hypothèse de l'approximation dipolaire, l'Hamiltonien H_{1R} de l'interaction du système optiquement actif, repéré par l'indice 1, avec le champ de radiation R s'écrit :

$$H_{1R} = - \vec{\mu} \cdot \vec{E}\,(t) \qquad \text{(II-6)}$$

où $\vec{\mu}$ est l'opérateur hermitien associé au moment dipolaire.

Le champ $\vec{E}$ étant traité classiquement, il commute avec toutes les autres variables et on peut écrire :

$$L = L_o - \vec{M} \cdot \vec{E}\ (t) \qquad \text{(II-7)}$$

L'opérateur $\vec{M}$ est défini par la relation :

$$M_i\ X = \hbar^{-1} \left[\mu_i\ ,\ X \right] \qquad \text{(II-8)}$$

$$i = x,\ y \text{ ou } z$$

L'équation de LIOUVILLE devient :

$$i \frac{\partial \rho\ (t)}{\partial\ t} = L_o\ \rho\ (t) - \vec{M}.\ \vec{E}\ (t)\ \rho\ (t) \qquad \text{(II-9)}$$

Posons :

$$\rho\ (t) = \rho_o + \Delta\rho\ (t)$$

L'équation (II-9) s'écrit :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Delta\rho\ (t) - L_o\ \Delta\rho\ (t) = - \vec{M} \cdot \vec{E}\ (\rho_o + \Delta\rho\ (t)) \qquad \text{(II-10)}$$

En utilisant la méthode de KUBO /II-3/ on transforme l'équation (II-10) précédente en une équation intégrale

$$\Delta\rho\ (t) = - \int_{-\infty}^{+\infty} G\ (t-t')\ \vec{M}\ \vec{E}\ (t') \left[\rho_o + \Delta\rho\ (t') \right] dt' \qquad \text{(II-11)}$$

en introduisant une fonction de GREEN G(t) définie par l'équation suivante :

$$i \frac{\partial}{\partial t}\ G\ (t) - L_o\ G\ (t) = \delta\ (t) \qquad \text{(II-12)}$$

où δ (t) est une fonction de DIRAC.

Cette fonction de GREEN, obéissant aux conditions limites G (t) = O par t < O, est de la forme :

$$G(t) = -i\,\Theta(t)\ \exp\left[-i L_o t\right] \qquad \text{(II-13)}$$

où Θ (t) est une fonction de HEAVISIDE.

Posons :

$$F(t) = -\vec{M}.\vec{E}(t)\left[\rho_o + \Delta\rho(t)\right] \qquad \text{(II-14)}$$

et soit F (ω) sa transformée de FOURIER

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} F(t)\ dt \qquad \text{(II-15)}$$

Le théorème de la transformée de FOURIER d'un produit de convolution permet d'écrire :

$$\Delta\rho(\omega) = G(\omega) \cdot F(\omega) \qquad \text{(II-16)}$$

où
$$G(\omega) = \lim_{\varepsilon \to O^+} \left[\ \omega + i\varepsilon - L_o\ \right]^{-1} \qquad \text{(II-17)}$$

et
$$F(\omega) = -\vec{M}.\vec{E}(\omega)\,\rho_o + (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{M}\,\vec{E}(\omega)\,\Delta\rho(\omega - \omega')\,d\omega' \qquad \text{(II-18)}$$

L'équation (II-16) se résoud par itération. La première itération, linéaire par rapport à E (ω), donne la solution de KUBO pour la

réponse linéaire.

$$\rho^{(1)}(\omega) = - G(\omega)\, \vec{M} \cdot \vec{E}(\omega)\, \rho_o \qquad \text{(II-19)}$$

Si l'on porte cette solution dans l'équation (II-3), on obtient la valeur moyenne de la polarisation du système matériel pour la fréquence angulaire ω

$$\langle \vec{P}(\omega) \rangle = - \frac{1}{V} Tr_S \left\{ \vec{\mu}\ G(\omega)\ \vec{M}.\vec{E}(\omega)\ \rho_o \right\} \qquad \text{(II-20)}$$

Le champ électrique $\vec{E}$ ayant été considéré comme classique, on peut écrire :

$$\langle \vec{P}(\omega) \rangle = - \frac{1}{V} \left[Tr_S \left\{ \vec{\mu}\ G(\omega)\ \vec{M}\ \rho_o \right\} \right] . \vec{E}(\omega) \qquad \text{(II-21)}$$

Si l'on considère de plus que le champ est polarisé suivant la direction $\vec{e}_z$:

$$\langle P_z(\omega) \rangle = - \frac{1}{V} \left[Tr_S \left\{ \mu_z\ G(\omega)\ M_z\ \rho_o \right\} \right] E_z(\omega) \qquad \text{(II-22)}$$

On trouve alors la valeur de la susceptibilité $\chi(\omega)$ du milieu matériel isotrope :

$$\chi(\omega) = - \frac{1}{V} Tr_S \left\{ \mu_z\ G(\omega)\ M_z\ \rho_o \right\} \qquad \text{(II-23)}$$

et la partie imaginaire de la susceptibilité s'écrit :

$$Im\ \chi(\omega) = - \frac{1}{V} Tr_S \left\{ \mu_z\ Im\ G(\omega)\ M_z\ \rho_o \right\} \qquad \text{(II-24)}$$

or :

$$Im\ G(\omega) = - \pi\, \delta(\omega - L_o)$$

donc

$$Im\ \chi(\omega) = \frac{\pi}{V}\ Tr_S \left\{ \mu_z\ \delta(\omega - L_o)\ M_z\ \rho_o \right\} \qquad \text{(II-25)}$$

L'expression (II-25) peut encore s'écrire :

$$\text{Im } \chi\ (\omega) = \frac{1}{2V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t}\ \text{Tr}_S \left\{ \mu_z\ e^{-iL_o\ t}\ M_z\ \rho_o \right\} \qquad \text{(II-26)}$$

II.1.3 Expression du coefficient d'absorption spectrale pour des solutions gazeuses diluées.

En utilisant la relation de définition de l'opérateur M_z de LIOUVILLE et en remarquant que l'hamiltonien total H est indépendant du temps, la relation (II-26) s'écrit :

$$\text{Im } \chi\ (\omega) = \frac{\hbar^{-1}}{2V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t}\ \text{Tr}_S \left\{ \left[\mu_z\ ,\ \mu_z\ (t) \right] \rho_o \right\} \qquad \text{(II-27)}$$

avec $\mu_z\ (t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_o\ t}\ \mu_z\ e^{-\frac{i}{\hbar} H_o\ t}$

La trace restant invariante par permutation circulaire, on peut écrire :

$$\text{Im } \chi\ (\omega) = \frac{\hbar^{-1}}{2V} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t}\ \text{Tr}_S \left\{ \left[\mu_z,\ \mu_z\ (t) \right] \rho_o \right\} \qquad \text{(II-28)}$$

Sachant d'autre part que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t}\ \text{Tr}_S \left\{ \mu_z\ \mu_z\ (t)\ \rho_o \right\} = e^{-\beta h\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t}\ \text{Tr}_S \left\{ \mu_z(t) \mu_z \rho_o \right\}$$

où $\beta = (kT)^{-1}$

le coefficient d'absorption spectrale s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{V}\frac{4\pi\omega}{\hbar c}(1- e^{-\beta h\omega}) \text{ Re} \int_o^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \text{Tr}_S \left\{ \mu_z \mu_z (t) \rho_o \right\} \qquad \text{(II-29)}$$

Dans l'expression (II-29) du coefficient d'absorption que nous venons d'établir, μ_z est la composante, suivant l'axe de polarisation $\vec{e}_z$, du moment dipolaire instantané de tout le système. Si l'on considère qu'il y a N_1 molécules spectroscopiquement actives, de moment dipolaire propre μ_n et de composante μ_{z_n}, on peut écrire :

$$\mu_z = \sum_{n=1}^{N_1} \mu_{z_n} \qquad \text{(II-30)}$$

Les produits $\mu_{z_n} \cdot \mu_{z_m}(t)$ qui apparaissent alors dans l'expression (II-29) rendent compte de tous les effets d'autocorrélation ou de corrélation possibles entre les moments dipolaires permanents et induits d'une même molécule ou de molécules différentes.

Le traitement du problème dans le cas général est extrêmement complexe, mais en utilisant certaines hypothèses physiques, nous allons considérablement le simplifier. En effet, les effets d'induction pourront être négligés devant ceux dûs aux moments dipolaires permanents. De plus ne considérant que le cas où les molécules actives sont diluées dans un gaz non polaire, nous ne tiendrons compte que de l'autocorrélation du moment dipolaire, négligeant ainsi les corrélations entre les molécules actives du système. Ceci revient à négliger l'élargissement par résonance des raies spectrales /II-4/ dans lequel on tient compte de l'aspect du problème à N corps en considérant que le profil peut être traité comme la superposition de N formes de raies spectrales, (chacune d'elles correspondant à une seule molécule active) qui interfèrent entre elles par des transferts résonnants d'énergie.

Néanmoins, pour un gaz dilué, le transfert résonnant de radiation n'affecte qu'une faible partie au centre de la raie /II-4/. La formulation

ci-dessus est donc valable sur presque toute la totalité de la raie et l'élargissement par résonance peut se traiter avec la même technique que celle proposée pour l'élargissement par un gaz étranger.

La moyenne du produit $\mu_z \mu_z (t)$, autocorrélation du moment dipolaire de tout le système, peut alors se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} & Tr_S \left[\rho_o \mu_z \mu_z (t) \right] \\ & = Tr_S \left[\rho_o \sum_n \mu_z \sum_m \mu_{z_m} (t) \right] \\ & = N_1 \; Tr_S \left[\rho_o \mu_{z_n} \sum_m \mu_{z_m} (t) \right] \\ & = N_1 \; Tr_S \left[\rho_o \mu_{z_n} \mu_{z_m} (t) \right] \end{aligned}$$

où les termes $Tr_S \left[\rho_o \mu_{z_n} \sum_{n \neq m} \mu_{z_m} (t) \right]$ ont été négligés d'après l'hypothèse de l'absence de transfert rayonnant.

On considèrera donc que le phénomène de l'absorption d'un photon ne concerne qu'une seule molécule, tandis que le reste du gaz se comporte comme un tampon, qui interagit sur la molécule absorbante, mais qui n'est pas directement concerné par le phénomène de l'absorption lui-même.

Dans ces conditions en désignant par N_1 le nombre de molécules spectroscopiquement actives par unité de volume et par μ_z la composante du moment dipolaire permanent de la molécule considérée, le facteur d'absorption devient :

$$\alpha (\omega) = \Gamma \; Re \int_o^\infty dt \; e^{i\omega t} \; Tr_S \left[\mu_z \mu_z (t) \; \rho_o \right] \qquad \text{(II-31)}$$

avec $$\Gamma = N_1 \frac{4\pi\omega}{c} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

En conclusion, le coefficient d'absorption d'une molécule active soumise aux chocs des autres molécules qui constituent le bain, s'exprime par la transformée de FOURIER de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire de la molécule. La trace représente la valeur moyenne au temps t sur tout le système, du produit de l'opérateur moment dipolaire μ_z par le même opérateur μ_z (t) évalué après l'intervalle de temps t dans la représentation de HEISENBERG :

$$\mu_z(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_o t} \mu_z e^{-\frac{i}{\hbar} H_o t} \qquad \text{(II-32)}$$

Dans cette expression H_o est l'Hamiltonien total du système (molécule active plus bain) et, considérant que ce système est en équilibre thermique, H_o est indépendant du temps.

Le problème se ramène donc à l'étude de l'évolution de l'opérateur μ_z (t) sous l'intervention du bain thermique.

La moyenne quantique de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire de la molécule active, qui apparaît dans l'expression (II-31), s'exprime en fonction des états propres du système total S dont l'hamiltonien est H_o.

Les fonctions propres $|\psi(t)>$ du système total S, peuvent être mise sous la forme d'un produit /II-5/ tel que :

$$|\psi(t)> = |\phi_1(t)>|\phi_2(t)> \qquad \text{(II-33)}$$

où $|\phi_1(t)>$ ne comprend que les coordonnées de position de la molécule active et $|\phi_2(t)>$ les coordonnées du perturbateur.

La fonction d'onde $|\phi_1(t)>$ obéit à l'équation suivante :

$$i\hbar^{-1} \frac{d}{dt} |\phi_1(t)> = \left[H_1 + u(t) \right] |\phi_1(t)> \qquad \text{(II-34)}$$

où $u(t) = \int \langle \phi_2^{+}(t) | V | \phi_2(t) \rangle$ est l'intégrale de l'interaction sur toutes les coordonnées du perturbateur.

Dans l'opération trace de l'expression (II-31), seule la moyenne quantique sur les états $|\phi_1(t)\rangle$ présente un intérêt pratique. La somme sur les états du perturbateur peut se faire aisément si l'on suppose que la matrice densité ρ_o du système total S peut se mettre sous la forme :

$$\rho_o = \rho_1 \cdot \rho_2 \qquad \text{(II-35)}$$

où ρ_1 ne dépend que de la molécule active et ρ_2 du perturbateur. La relation (II-35), justifiée en référence /II-1/, implique qu'il n'y a pas initialement de corrélation entre les variables du système actif et celles du bain.

En définitive l'opération trace de l'expression (II-31) peut s'écrire, compte tenu de la remarque précédente :

$$Tr_S \left\{ \rho_o \, \mu_z \, e^{\frac{i}{\hbar}\left[H_1+H_2+u(t)\right]t} \quad \mu_z \, e^{-\frac{i}{\hbar}\left[H_1+H_2+u(t)\right]t} \right\}$$

$$= Tr_{S_2} \left\{ \rho_2 \quad Tr_{S_1} \quad \rho_1 \, \mu_z \, e^{\frac{i}{\hbar}\left[H_1+u(t)\right]t} \quad \mu_z \, e^{-\frac{i}{\hbar}\left[H_1+u(t)\right]t} \right\}$$

$$= \sum_{j_2 m_2} \frac{\rho j_2}{2j_2+1} \langle j_2 m_2 | Tr_{S_1} \left\{ \rho_1 \, \mu_z \, \mu_z(t) \right\} | j_2 m_2 \rangle \qquad \text{(II-37)}$$

où nous avons maintenant

$$\mu_z(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\left[H_1+u(t)\right]t} \quad u_z \, e^{-\frac{i}{\hbar}\left[H_1+u(t)\right]t} \qquad \text{(II-38)}$$

et où la moyenne sur S_1 s'exprime par la relation :

$$\mathrm{Tr}_{S_1} \left\{ \rho_1 \; \mu_z \; \mu_z(t) \right\} \qquad \text{(II-39)}$$

$$= \sum_{\substack{j_i m_i \\ j_f m_f}} \frac{\rho\, j_i}{2j_i+1} \langle j_i m_i | \mu_z | j_f m_f \rangle \langle j_f m_f | \mu_z(t) | j_i m_i \rangle$$

II.2 FORME DES RAIES ET CALCUL DES ELARGISSEMENTS PAR LA PRESSION DANS LE SPECTRE DE ROTATION PURE. THEORIE D'ANDERSON

II.2.1 Evolution du moment dipolaire

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que pour expliciter le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, il fallait étudier l'évolution de l'opérateur moment dipolaire de la molécule active, sous l'interaction du bain thermique.

L'évolution temporelle de l'opérateur moment dipolaire est gouverné par l'équation :

$$\frac{d\,\mu_z(t)}{dt} = i\,\hbar^{-1} \left[H_1 + u(t),\, \mu_z(t) \right] \qquad \text{(II-40)}$$

Il est intéressant de choisir une représentation d'interaction. On peut écrire suivant les notations de la référence /II-6/

$$\tilde{\mu}_z(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_1 t} \; \mu_z(t) \; e^{\frac{i}{\hbar} H_1 t} \qquad \text{(II-41)}$$

où le signe $\sim$ désigne l'opérateur dans la représentation d'interaction.

L'équation (II-40) devient alors une équation de HEISENBERG :

$$\frac{d\,\tilde{\mu}_z(t)}{dt} = i\,\hbar^{-1}\left[\tilde{u}\,(t),\ \tilde{\mu}_z\,(t)\right] \qquad \text{(II-42)}$$

en posant :

$$\tilde{u}\,(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_1 t}\ u\,(t)\ e^{\frac{i}{\hbar}H_1 t} \qquad \text{(II-43)}$$

Dans l'espace de LIOUVILLE l'équation (II-42) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\,\tilde{\mu}_z(t)}{dt} = i\ \tilde{v}(t)\ \tilde{\mu}_z(t) \qquad \text{(II-44)}$$

où $\tilde{v}(t)\ X = \hbar^{-1}\left[\tilde{u}(t), X\right]$

L'opérateur $\tilde{\mu}_z(t)$ vecteur de l'espace de LIOUVILLE a pour solution l'équation intégrale :

$$\tilde{\mu}_z(t) = \tilde{\mu}_z - i\int_0^t \tilde{v}(t')\ \tilde{\mu}_z(t')\,dt'$$

dont la résolution par itération, peut s'écrire formellement :

$$\tilde{\mu}_z(t) = \left[T\ \exp{-i}\int_0^t \tilde{v}(t')\,dt'\right]\tilde{\mu}_z \qquad \text{(II-45)}$$

en désignant par T l'opérateur chronologique.

Le facteur T exp -i $\int_0^t \tilde{\nu}(t')\,dt'$, représente l'opérateur d'évolution du moment dipolaire $\tilde{\mu}_z$, vecteur de l'espace de LIOUVILLE, sous l'action d'un choc, c'est-à-dire sous l'action du potentiel u(t).

Le potentiel u(t), qui décrit l'interaction entre la molécule active et le bain, sera représenté dans le cadre de l'approximation de l'impact, pour laquelle il est supposé que le choc est binaire et que la durée d'une collision est très petite comparée à celle qui sépare deux chocs. On supposera de plus que le mouvement de translation des molécules est décrit classiquement. Finalement u(t) sera le potentiel exercé, sur la molécule active, par une molécule perturbatrice repérée par le vecteur position $\vec{R}(t)$ par rapport à la molécule active et astreinte à se déplacer sur une trajectoire rectiligne.

Le potentiel u(t) qui ne dépend que de $\vec{R}(t)$ est fonction implicite du temps par l'intermédiaire de $\vec{R}(t)$.

Dans ces conditions une collision de paramètre b et v ($\vec{b}$ paramètre d'impact et $\vec{v}$ vitesse relative) entre la molécule active et un perturbateur se produisant à l'instant τ, est entièrement représentée par une matrice S'. Si l'on suppose que la durée du choc, très petite par rapport à l'intervalle entre deux chocs, tend vers zéro, le moment dipolaire après la collision est relié au moment dipolaire avant la collision par la relation

$$\tilde{\mu}_z(\tau) = S'^{-1} \quad \tilde{\mu}_z(\tau) \quad S' \qquad \text{(II-46)}$$

où

$$S' = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-\frac{i}{\hbar} H_1 t} \quad u(t-\tau) \quad e^{iH_1 t} \right] \qquad \text{(II-47)}$$

Pour décrire l'effet moyen des collisions sur la molécule active,

il faut effectuer une moyenne sur les paramètres b et v de la collision. Ainsi, la modification moyenne de l'opérateur moment dipolaire de la molécule active, sous l'effet des collisions de paramètre b et v, peut être représentée par une matrice ϕ (b, v) :

$$\phi(b,v)\ \tilde{\mu}_z(\tau) = \underset{\substack{\text{moy.}\\ \text{ang.}}}{\langle} S'^{-1}\ \tilde{\mu}_z(\tau)\ S' \rangle - \tilde{\mu}_z(\tau) \qquad \text{(II-48)}$$

où les crochets représentent une moyenne par rapport aux angles de $\vec{b}$ et de $\vec{v}$.

Si l'on tient compte de toutes les collisions possibles, la modification moyenne $d\ \tilde{\mu}_z\ (\tau)$ pendant l'instant $d\tau$ est donnée par la relation :

$$d\ \tilde{\mu}_z(\tau) = d\tau \quad 2\pi\ N_2 \int_0^\infty f(v)\ v\ dv \int_0^\infty \phi(b,v)\ \tilde{\mu}_z(\tau) \quad b\ db \qquad \text{(II-49)}$$

où N_2 est le nombre de molécules perturbatrices par unité de volume et f(v) la fonction de distribution des vitesses.

L'évolution de $\tilde{\mu}_z\ (\tau)$ sous l'action de toutes les collisions est décrite par l'équation :

$$\frac{d\ \tilde{\mu}_z(\tau)}{d\tau} = N_2 \int d\sigma \left[\underset{\text{ang.}}{\langle} S'^{-1}\ \tilde{\mu}_z(\tau)\ S' \rangle - \tilde{\mu}_z(\tau) \right] \qquad \text{(II-50)}$$

où $d\sigma = 2\pi\ b\ db\ v\ f(v)\ dv$

En utilisant les relations (II-4), (II-43) et (II-47), l'équation (II-50) devient :

$$\frac{d\ \mu_z(\tau)}{d\tau} - \frac{i}{\hbar} \left[H_o,\ \mu_z(\tau) \right] = \left\{ \underset{\text{ang.}}{\langle} S^{-1}\ \mu_z(\tau)\ S \rangle - \mu_z(\tau) \right\}_{b,v} \qquad \text{(II-51)}$$

en posant :

$$S = e^{\frac{i}{\hbar} H_1 \tau} \quad S' \, e^{-\frac{i}{\hbar} H_1 \tau} \qquad \text{(II-52)}$$

Si on développe S' en série, on voit que l'on obtient pour S :

$$S = T \exp \left[- \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{u}(t) \, dt \right] \qquad \text{(II-53)}$$

$\tilde{u}(t)$ ayant pour définition l'expression (II-43).

Si l'on projette l'équation (II-51) sur les états propres $|f\rangle$, $|i\rangle$ $|a\rangle$, $|b\rangle$ de la molécule active, on obtient l'équation différentielle :

$$\frac{d}{dt} \langle f | \mu_z | i \rangle - i \omega_{fi} \langle f | \mu_z | i \rangle \qquad \text{(II-54)}$$

$$+ \sum_{ab} N_2 \int d\sigma \left\{ \delta_{fa} \, \delta_{bi} \langle a | \mu_z | b \rangle - \langle\langle f | S^{-1} | a \rangle \langle a | \mu_z | b \rangle \langle b | S | i \rangle\rangle_{ang} \right\} = 0$$

La valeur moyenne du moment dipolaire, à l'instance τ, sera donc obtenue par intégration de l'équation (II-54). La solution de cette équation est relativement aisée à obtenir lorsqu'on suppose que l'on a affaire à des raies isolées. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que cela va nous conduire au traitement de l'élargissement des raies spectrales de la théorie d'ANDERSON.

II.2.2 Théorie d'ANDERSON

Dans le cadre de la théorie d'ANDERSON /II-7/, on suppose qu'il n'y a pas de recouvrement des raies spectrales. Il faudra cependant tenir compte de la dégénérescence des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. Exprimons les états

propres de la molécule active dans la base standard $\{ jm \}$.

On a :

$$|f\rangle = |j_f\ m_f\rangle \qquad |i\rangle = |j_i\ m_i\rangle$$

$$|a\rangle = |j_f\ m'_f\rangle \qquad |b\rangle \quad |j_i\ m'_i\rangle$$

Avec ces notations, le dernier terme de l'expression (II-54) devient :

$$\sum_{m'_i m'_f} \Big\{ \delta_{m_f m'_f}\ \delta_{m_i m'_i} \langle j_f\ m'_f\ |\mu_z| j_i\ m'_i\rangle \qquad \text{(II-55)}$$

$$- \langle\langle j_f\ m_f|S^{-1}|j_f\ m'_f\rangle\langle j_f\ m'_f|\mu_z|j_i\ m'_i\rangle\langle j_i\ m'_i|S|j_i m_i\rangle\rangle_{ang} \Big\}_{b,v}$$

Nous devons maintenant étudier la moyenne angulaire qui apparaît dans l'expression (II-55).

Suivant ANDERSON, il est commode de choisir un système d'axes, appelés axes de collision , dans lequel la direction de l'axe de quantification $\vec{O}z$ sera choisie suivant le paramètre d'impact $\vec{b}$ et d'exprimer la matrice S dans ce nouveau système d'axe. Nous allons transformer le système d'axes moléculaires en système d'axes de collision par une rotation des angles d'EULER α, β et γ (= Ω). Si l'on appelle $R^j(\Omega)$ l'opérateur unitaire de cette rotation, on a /II-8/ :

$$R^j(\Omega)\ |jm\rangle = \sum_{m'} R^j_{mm'}(\Omega)\ |jm'\rangle$$

Dans ces conditions, on démontre en appendice A, que la moyenne

angulaire devient :

$$\sum_{\substack{m'_i \\ m'_f}} \langle\langle j_f\ m_f|S^{-1}|j_f\ m'_f\rangle\langle j_f\ m'_f|\mu_z|j_i\ m'_i\rangle\langle j_i\ m'_i|S|j_i\ m_i\rangle\rangle_{ang}$$

$$= \langle j_f\ m_f|\mu_z|j_i\ m_i\rangle$$

$$\sum_{\substack{M \\ m'''_f\ m''_f \\ m'''_i\ m''_i}} \langle j_f\ 1\ m'''_f\ M\ |j_i\ m''_i\rangle\langle j_f\ 1\ m''_f\ -M|j_i\ m'''_i\rangle$$

$$\langle j_f\ m''_f|S_c^{-1}|j_f\ m'''_f\rangle\langle j_i\ m''_i|S_c|j_i\ m'''_i\rangle \qquad \text{(II-56)}$$

où $M = -1, 0, +1$

L'opérateur S_c, expression de la matrice S dans les axes de collision, est donnée par la transformation

$$S_c = R^j\ (\Omega)\quad S\quad R^{+j}\ (\Omega) \qquad \text{(II-57)}$$

Posons l'expression (II-55) égale à :

$$\left\{ \langle j_f\ m_f|\mu_z|j_i\ m_i\rangle\ \ (1 - \Omega) \right\}_{b,\ v} \qquad \text{(II-58)}$$

en appelant Ω (afin de rappeler la moyenne angulaire) la somme sur M, m''_f, m'''_f, m'''_i et m''_i, coefficient de l'élément de matrice de μ_z, dans l'expression (II-56). Si l'on porte l'expression (II-58) dans l'équation (II-54).

On obtient l'équation différentielle :

$$\left[\frac{d}{dt} - i\omega_{fi} + N_2 \int d\sigma\ (1-\Omega) \right] \langle j_f\ m_f|\mu_z|j_i\ m_i\rangle = 0 \qquad \text{(II-59)}$$

dont la solution est de la forme :

$$\langle j_f\, m_f \,|\mu_z(\tau)|\, j_i\, m_i\rangle$$

$$= \langle j_f\, m_f|\mu_z|j_i\, m_i\rangle \exp\left[-i\omega_{fi} + N_2 \int d\sigma(1 - \Omega)\right] t \qquad \text{(II-60)}$$

On connaît ainsi la valeur de l'élément de matrice du moment dipolaire à l'instant τ à partir de sa valeur initiale.

Ce problème étant résolu, il est maintenant facile de calculer la fonction de corrélation du moment dipolaire de la molécule active. Le coefficient d'absorption, exprimé par la relation (II-31) et modifié par les relations (II-37) et (II-39) s'écrit, compte tenu du fait que l'opérateur μ_z est diagonal dans les états de la molécule 2, sous la forme :

$$\alpha(\omega) = \Gamma \ \mathrm{Re} \int_0^\infty dt \ e^{-i(\omega-\omega_{fi})t}$$

$$\sum_{\substack{j_i\, m_i \\ j_f\, m_f}} \frac{\rho\, j_i}{2\, j_i+1} \left| \langle j_i\, m_i|\mu_z|j_f\, m_f\rangle \right|^2 \qquad \text{(II-61)}$$

$$\exp\left[\sum_{j_2} N_2\, \rho_{j_2} \ \overline{v\, \sigma_{j_2}(v)}\right]$$

où la moyenne $\overline{v\, \sigma_{j_2}\, v}$ est égale à :

$$\overline{v\, \sigma_{j_2}(v)} = 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty dv\, v^3\, \sigma_{j_2}(v) \exp\left[-\frac{m^* v^2}{2kT}\right]$$

en posant :

$$\sigma_{j_2}(v) = \int_0^\infty 2\pi b \ db \ \ S(b,v)$$

On définit une section efficace différentielle S (b,v) qui peut être considérée comme un facteur de pondération indiquant l'efficacité du choc dans son action sur la molécule active. La fonction S (b,v) s'écrit :

$$S(b,v) = 1 - \sum_{j_2'} \sum_{\substack{m_2 \\ m_2'}} \sum_{\substack{M \\ m_f''' \; m_f'' \\ m_i''' \; m_i''}} \frac{1}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)}$$

$$\langle j_f \, 1 m_f''' \, M \mid j_i \, m_i'' \rangle \langle j_f \, 1 \, m_f'' - M \mid j_i \, m_i''' \rangle$$

$$\langle j_f \, m_f'' \, j_2 \, m_2 \mid S_c^{-1} \mid j_f \, m_f''' \, j_2' \, m_2' \rangle \langle j_i \, m_i'' \, j_2' \, m_2' \mid S_c \mid j_i \, m_i''' \, j_2 \, m_2 \rangle$$

(II-62)

Si l'on effectue la transformation de FOURIER, exprimée dans l'expression (II-61), on obtient le coefficient d'absorption :

$$\alpha(\omega) = \Gamma \sum_{\substack{j_i \; m_i \\ j_f \; m_f}} \frac{\rho \, j_i}{2j_i + 1} \left| \langle j_i \, m_i \mid \mu_z \mid j_f \, m_f \rangle \right|^2 F(\omega) \qquad \text{(II-63)}$$

où le facteur F (ω), appelé facteur de forme de la raie est égal à :

$$F(\omega) = \frac{N_2 \, \overline{v \, \sigma^r(v)}}{(\omega - \omega_{fi} + N_2 \, \overline{v \, \sigma^i(v)})^2 + (N_2 \, \overline{v \, \sigma^r(v)})^2} \qquad \text{(II-64)}$$

La raie est une Lorentzienne dont la fréquence de résonance est déplacée d'une quantité Δω égale à :

$$\Delta\omega = N_2 \, \overline{v \, \sigma^i(v)} \qquad \text{(II-65)}$$

avec

$$\sigma^{i}(v) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \; \mathrm{Im} \left\{ \sigma_{j} \quad (v) \right\}$$

et dont la demi-largeur à mi-hauteur γ est égale à :

$$\gamma = N_2 \quad \overline{v \, \sigma^{r}(v)} \qquad \text{(II-66)}$$

avec

$$\sigma^{r}(v) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \; \mathrm{Re} \left\{ \sigma_{j_2}(v) \right\}$$

La fonction ρ_{j_2} est une distribution de BOLTZMANN des états rotationnels j_2 de la molécule perturbatrice. Elle est donnée /II-9/ par la relation :

$$\rho_{j_2} = Z^{-1} (2j_2 + 1) \exp \left[- \beta \, h \, B_2 \, j_2 \, (j_2 + 1) \right]$$

où Z est la fonction de partition, β est égal à $(kT)^{-1}$ et B_2 est la constante de rotation de la molécule perturbatrice.

II.2.3 Calcul de la section efficace différentielle S (b,v)

Le calcul de la demi-largeur γ, donnée par l'expression (II-66), se ramène à celui de la section efficace différentielle S (b,v).

Cette fonction, définie par la relation (II-62), s'exprime en fonction des éléments de matrice de S_c .

$$S_c = T \exp \left[- \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; \tilde{u}(b, vt) \right] \qquad \text{(II-67)}$$

La matrice S_c peut s'exprimer sous forme d'un développement de perturbation. En limitant cette série au deuxième ordre la matrice S_c s'écrit :

$$S_c = 1 + \frac{P}{i} + \frac{1}{2}, \left(\frac{P}{i}\right)^2$$

où P est un opérateur défini par l'intégrale sur le temps de l'énergie d'interaction $\tilde{u}$ (b, vt)

$$P = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{u} \, (b, vt) \, dt \qquad \text{(II-68)}$$

La section efficace différentielle peut alors s'écrire :

$$S \, (b,v) = S_o \, (b,v) + S_1 \, (b,v) + S_2 \, (b,v) \qquad \text{(II-69)}$$

Le premier terme du développement S_o (b,v) est nul.
Le second terme S_1 (b,v) est imaginaire et par conséquent contribue au déplacement de la fréquence de résonance de la raie, mais ne prend pas part à son élargissement.

Le terme S_2 (b,v) est réel et contribue, seul à la demi-largeur.

Pour un état quantique $|j_2 \, m_2\rangle$ du perturbateur, S_2 (b,v) correspondant à la transition $j_i \rightarrow j_f$ peut s'écrire :

$$S_2 \, (b,v) = S_2 \, (b,v)_{oi} + S_2 \, (b,v)_{of} + S_2 \, (b,v)_m$$

avec

$$S_2 \, (b,v)_{oi} = \left[\hbar^{-2} \, / \, 2 \, (2j_i + 1) \quad (2j_2 + 1) \right.$$

$$\sum_{\substack{m_i \\ m_2}} \sum_{\substack{j_i' m_i' \\ j_2' m_2'}} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt \ \exp\left[i \left(\omega_{j_i, j_i'} + \omega_{j_2, j_2'}\right) t \right] \right.$$

$$\left. \langle j_i \ m_i \ j_2 \ m_2 | u \ (b,vt) \ | j_i' \ m_i' \ j_2' \ m_2' \rangle \right|^2 \Bigg] \qquad \text{(II-70)}$$

$(S_2 \ (b,v)_{oj}$ est obtenue à partir de l'expression précédente en remplaçant i par f) et :

$$S_2 \ (b,v)_m = - \hbar^{-2} \sum_{j_2'} \sum_{\substack{m_i \ m_i' \\ m_f \ m_f'}} \sum_{\substack{M \\ m_2 \ m_2'}} \frac{\langle j_f \ 1 m_f \ M | j_i m_i \rangle \langle j_f \ 1 m_f' \ M | j_i m_i \rangle}{(2 \ j_i + 1) \ (2 \ j_2 + 1)}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \ \exp \ (i\omega \ j_2 j_2' \ t) \ \langle j_f \ m_f \ j_2 \ m_2 | u \ (b,vt) \ | \ j_f \ m_f \ j_2' \ m_2' \rangle$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \ \exp \ (i\omega \ j_2' \ j_2 \ t) \ \langle j_i \ m_i' \ j_2' \ m_2' \ | u \ (b,vt) | j_i \ m_i \ j_2 \ m_2 \rangle \qquad \text{(II-71)}$$

Ainsi le calcul de S_2 (b,v) et de la demi-largeur à mi-hauteur de la raie, peut être effectué si l'on connaît le potentiel d'interaction entre la molécule active et la molécule perturbatrice. La précision des résultats obtenus dans le cadre de la théorie d'ANDERSON, dépend essentiellement de la détermination aussi complète que possible de ce potentiel intermoléculaire.

D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY /II-10/, ont fait une étude systématique du rôle joué par le potentiel d'interaction moléculaire dans l'élargissement des raies de rotation des molécules diatomiques polaires perturbées par des molécules linéaires (ou sphériques, cas particulier des

molécules linéaires). En utilisant la formulation générale de BUCKINGHAM /II-11/ du problème de l'interaction entre une molécule active 1 et une molécule perturbatrice 2 (dont les centres sont situés à une distance finie R) et en limitant le développement au terme en R^{-7}, on montre que le potentiel intermoléculaire peut se mettre sous la forme d'une somme de potentiels électrostatique, d'induction et de dispersion :

$$u = u_{élec} + u_{ind} + u_{disp} \qquad \text{(II-73)}$$

Le potentiel électrostatique $u_{élec}$ comprend les trois termes à long rayon d'action $\mu_1 \mu_2 R^{-3}$, $\mu_1 \Theta_2 R^{-4}$ et $\Theta_1 \Theta_2 R^{-5}$ en appelant μ et Θ les moments dipolaires et quadripolaires des molécules 1 et 2. Les potentiels en R^{-6} et R^{-7} comprennent les potentiels d'induction et de dispersion. L'ensemble de ces contributions à la section efficace différentielle S_2 (b,v) est répertorié en appendice B de la référence /II-10/.

Nous utiliserons dans le chapitre III ces expressions pour analyser le mécanisme de l'élargissement des raies de rotation des molécules diatomiques polaires.

Nous verrons ainsi que, lorsque le perturbateur est sphérique (gaz rare), seuls les potentiels de dispersion participent à l'élargissement, tandis que lorsque le perturbateur est une molécule diatomique les potentiels électrostatiques interviennent de façon prépondérante.

*
* *

CHAPITRE III

ELARGISSEMENT DES RAIES DE ROTATION PURE DES MOLECULES DIATOMIQUES POLAIRES PERTURBEES PAR UN GAZ ETRANGER

Ce chapitre est consacré à l'étude des élargissements des raies de rotation pure de HCl ou de HBr perturbé par un gaz étranger. Ce domaine spectral est particulièrement bien adapté à l'étude de la dépendance angulaire de l'énergie potentielle d'interaction moléculaire. En effet, dans ce cas, les transitions optiques observées mettent en jeu des niveaux vibrationnels initial et final identiques. En conséquence /III-1/ les seules contributions vibrationnelles qui interviennent dans le processus d'élargissement proviennent de termes du développement en fonction de la coordonnée interne de vibration, de la seule partie de l'énergie potentielle d'interaction dépendant de l'orientation. Il en résulte que les corrections d'origine vibrationnelles sont négligeables (inférieure ou égale à 10^{-2}).

L'absence totale de données expérimentales sur les élargissements des raies de rotation pure correspondant à des transitions de nombre quantique initial J_i élevé, nous a incité à mesurer les élargissements des raies de HCl depuis la troisième raie (J_i = 2 à 62,60 cm^{-1}) jusqu'à la dixième (J_i = 9 à 206,70 cm^{-1}) et celui des raies de HBr depuis la cinquième (J_i = 4 à 83,32 cm^{-1}) jusqu'à la dixième (J_i = 9 à 165,60 cm^{-1}).

Nous étudierons tout d'abord l'élargissement des raies des molécules diatomiques polaires perturbées par les gaz rares. Nous verrons alors que, pour les perturbateurs légers, l'analyse du mécanisme de l'élargissement dans le cadre de la théorie d'ANDERSON permet d'en attribuer la plus grande contribution à l'énergie potentielle de dispersion en R^{-6} .

Nous montrerons ensuite que l'élargissement des raies de HCl

perturbé par l'hydrogène, le deuterium et l'azote est essentiellement dû à des interactions électrostatiques dipole-quadripole en R^{-4} et quadripole-quadripole en R^{-5}.

III-1 ETUDE DE L'ELARGISSEMENT DES RAIES DE ROTATION DE HCl PERTURBE PAR LES GAZ RARES

Nous commencerons notre étude de l'élargissement des raies d'absorption des solutions gazeuses diluées par le gaz chlorhydrique perturbé par le Néon. Dans ce cas, il n'existe aucune mesure expérimentale antérieure à la nôtre.

Nous donnerons d'abord les valeurs numériques des demi-largeurs que nous avons déterminé puis nous ferons un commentaire relatif à la reproductibilité et à la précision de nos mesures dans le cas du couple HCl - Ne. Nous pourrons ainsi constater que les résultats expérimentaux, obtenus dans des conditions expérimentales différentes, se recoupent parfaitement les uns avec les autres.

Enfin, pour l'ensemble des mélanges HCl - gaz rares, nous comparerons nos valeurs expérimentales des élargissements, à celles calculées dans le cadre de la théorie d'ANDERSON.

III.1.1 HCl perturbé par le Néon

1) Résultats expérimentaux

Nous avons exposé en détail dans le premier chapitre la méthode expérimentale utilisée pour mesurer les demi-largeurs des raies spectrales. Nous avons vu que si l'on appelle P_1 la pression partielle du gaz actif et P_2 la pression partielle du gaz perturbateur ($P_2 >> P_1$) la demi-largeur à mi-hauteur de LORENTZ d'une raie est égale à :

$$\gamma = \gamma_1 P_1 + \gamma_2 P_2 \qquad \text{(III-1)}$$

où γ_1 et γ_2 sont les constantes, d'autoélargissement et d'élargissement par un gaz étranger, ramenées à un Bar. En définissant la concentration C du mélange gazeux par le rapport des pressions partielles, la relation (III-I) peut s'écrire :

$$\gamma = (c\,\gamma_1 + \gamma_2)\, P_2$$

La pression partielle P_2 étant toujours très grande devant P_1 on voit que, pour une concentration constante, la demi-largeur γ est proportionnelle à la pression totale P du mélange. La demi-largeur γ devient :

$$\gamma \simeq (c\,\gamma_1 + \gamma_2)\, P$$

La demi-largeur γ est une fonction linéaire de la pression totale P. Ce résultat nous donne un premier test sur la validité des mesures de γ. On peut voir,

sur la figure (III-1) en médaillon, les variations de la demi-largeur γ pour les transitions repérées par leur nombre quantique J_i initial. Aux erreurs expérimentales près γ est bien une fonction linéaire de P. Il est alors possible en faisant une moyenne sur toutes les données expérimentales d'en connaître la pente. L'élargissement γ_2 de la raie de HCl perturbé par un gaz étranger, se déduit de ce résultat à condition de connaître la concentration C et le coefficient d'autoélargissement γ_1 .

Nous prenons pour γ_1 les valeurs théoriques calculées par la théorie d'ANDERSON /III-1/. On voit dans le tableau III-1, colonnes 2, 3, 4 que nos valeurs expérimentales /I-2/ confirmées par celles de ROSENBERG, LIGHTMAN et BENREUVEN /I-3/ sont en bon accord avec les valeurs théoriques. Le léger écart que l'on peut constater est d'autant plus négligeable dans la détermination de γ_2 , que la concentration C est faible (en général C est inférieur à I/500).

La détermination de l'élargissement γ_2 de la molécule HCl perturbée par un gaz étranger peut donc être connue avec une bonne précision.

Nous donnons dans le tableau III-1, colonnes 5, 6 et 7 nos mesures de γ_2 pour différentes valeurs de la concentration C du mélange gaz chlorhydrique - néon. On constate que les trois séries de mesures donnent des résultats qui se recoupent parfaitement. On choisira donc la concentration en fonction de l'intensité de la raie à mesurer. Nous voyons (colonne 5) qu'une concentration de l'ordre de 1/700 permet de mesurer les élargissements des raies depuis $J_i = 2$ jusqu'à $J_i = 8$. Une concentration plus faible (colonne 7) ne

TABLEAU III-1

Elargissements de HCl (en cm^{-1} Bar^{-1}) en autoélargissement et perturbé par Ne et intensités intégrées par unité de concentration (en cm^{-2} B^{-1}).

	Autoélargissement			Elargissement par le Néon nos valeurs expérimentales			S_{exp}	$S_{théo}$
	Valeurs expérimentales		Valeurs calculées	$c\sim 1/700$	$c\sim 1/220$	$c\sim 1/1300$		
	Nos mesures Réf/I-2/	ROSENBERG Réf./I-3/						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.181	0.225	0.208					
2	0.222	0.215	0.231					
2	0.232	0.230	0.248	0.025	Saturée	Faible	22.	21.6
3	0.231	0.225	0.244	0.020	"	"	34	36.0
4	0.217		0.222	0.018	"	0.018	45.	44.6
5			0.188	0.015	0.016	0.015	45.	44.3
6			0.155	0.013	0.013	0.013	37.	36.5
7			0.120	0.010	0.010	0.09	27.	25.5
8			0.093		0.008			

permet la mesure des élargissements que pour les raies les plus intenses. Une concentration plus forte (colonne 6) sature les premières raies mais permet des mesures à J_i élevé.

Le bon accord entre ces différentes mesures, réalisées dans des conditions expérimentales différentes, constitue un deuxième test sur la validité de nos mesures.

La méthode de régression non linéaire nous donnant la valeur mesurée de l'intensité intégrée S de la raie, la comparaison de cette valeur expérimentale avec la valeur calculée constitue un test supplémentaire de la qualité de nos mesures.

On sait en effet, par l'intégration del'équation (II-63) que l'intensité S, définie par l'intégrale du coefficient d'absorption, d'une raie de rotation correspondant à la transition $J_i \rightarrow J_i + 1$ est égale à :

$$S = K(J_i+1)^2 \left[1-\exp(-2hcB_o(J_i+1)/kT)\right] \exp(-hcB_o J_i(J_i+1)/kT)$$

où K est un facteur de proportionnalité égal à :

$$K = \frac{16\ \pi^3\ N\ B_o\ \mu^2}{3\ hc\ RT} \cdot \frac{1}{Z}$$

où N est le nombre d'Avogadro, μ le moment dipolaire de la molécule active et où les autres symbôles ont leur signification usuelle.

Nous donnons dans les colonnes 8 et 9 du Tableau III-1 les intensités intégrées expérimentales et théoriques par unité de concentration. On peut constater que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les valeurs calculées.

2) Calcul théorique des demi-largeurs - Discussion

Le calcul de la demi-largeur à mi-hauteur γ a été fait, Chapitre II, dans le cadre de la théorie d'ANDERSON. Si l'on exprime γ en cm^{-1} la relation (II-66) s'écrit :

$$\gamma\ (cm^{-1}) = \frac{N_2}{2\pi c}\ \overline{v\ \sigma_r\ (v)} \qquad \text{(III-5)}$$

où la partie réelle de la section efficace est égale à :

$$\sigma_r\ (v) = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \left[\int_o^\infty 2\pi\ b\ S_2\ (b,v)\ db \right]_{j_2} \qquad \text{(III-6)}$$

$$= \sum_{j_2} \rho_{j_2}\ \sigma_{j_2}\ (v)$$

La section efficace différentielle S_2 (b,v) qui apparaît dans la relation (III-6) est le terme de second ordre du développement de perturbations de l'énergie potentielle intermoléculaire.

Dans ce qui suit, on se placera dans l'approximation usuelle /III-2/ qui consiste à remplacer $\overline{v\ \sigma_r(v)}$ par $\bar{v}\ \sigma_r(\bar{v})$ où $\bar{v}$ désigne la

vitesse relative moyenne des molécules en collision. De plus, pour évaluer l'intégrale qui apparaît dans la relation (III-6), nous utiliserons l'approximation numéro 2 d'ANDERSON qui consiste à poser S_2 (b,v) égal à un pour les valeurs de b inférieures à b_o. Enfin dans le cas du spectre de rotation pure et comme il a été précisé en introduction de ce chapitre, les effets vibrationnels provenant d'une anharmonicité des constantes moléculaires seront négligés.

La section efficace différentielle S_2 (b,v) s'écrit compte tenu de la nature des perturbateurs monoatomiques, de la façon suivante :

$$S_2 (b,v) = {}^{1,0}S_2 (b,v) + {}^{2,0}S_2 (b,v) + {}^{3,0}S_2 (b,v)$$

en utilisant les notations proposées en référence /III-3/.

Il a été montré /III-2/ que pour les raies de rotation correspondant à des transitions dont le nombre quantique initial J_i est supérieur à 3, les contributions à l'élargissement des raies (c'est-à-dire à la détermination de b_o) sont essentiellement dues à des termes de dispersion en R^{-6}. La section efficace différentielle de S_2 (b,v) est alors égale à :

$$S_2 (b,v) = {}^{2,0}S_2 \begin{matrix} \alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2 \\ \alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2 \end{matrix} + {}^{2,0}S_2 \begin{matrix} \alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2 \\ \mu_1 \alpha_2 \mu_1 \end{matrix}$$

avec

$${}^{2,0}S_2 \begin{matrix} \alpha_1 \gamma_1 \alpha_1 \gamma_2 \\ \alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2 \end{matrix} = \frac{A}{v^2 b^{10}} M_{1D} (k)$$

et

$$ {}^{2,0}S_2 \begin{matrix} \alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2 \\ \mu_1 \alpha_2 \mu_1 \end{matrix} = \frac{B}{v^2 b^{10}} M_{1D}(k) $$

où A et B ne dépendent que des constantes moléculaires. Le terme de résonance k est égal à :

$$ k = \frac{2\pi c b}{v} B_1 \left[(j_i \pm \lambda)(j_i \pm \lambda + 1) - j_i (j_i + 1) \right] $$

où B_1 est la constante rotationnelle de la molécule HCl et $\lambda = 0$ ou 2

La fonction $M_{1D}(k)$ est égale à :

$$ M_{1D}(k) = \sum_{j'_i} C^{(2)}_{j'_i} g_1(k) + \sum_{j'_f} C^{(2)}_{j'_f} g_1(k) + D $$

D est proportionnel au coefficient W de RACAH et

$$ C^{(2)}_{j'} = |< j\ 200 \mid j'\ 0 >|^2 $$

La fonction $g_1(k)$, appelée fonction de résonance /III-4/ est égale à 1 pour $k = 0$ et décroît uniformément jusqu'à zéro pour $k = 6$.

Pour les énergies potentielles considérées dont la dépendance angulaire est d'ordre pair ($^{2,0}S_2(b,v)$) la transition $\Delta j_i = 0$ est permise. Dans ce cas, k est égal à zéro et $g_1(k)$ est égal à 1. De plus, pour les

valeurs de J_i considéré ($J_i > 3$) les autres transitions $\Delta j_i = \pm 2$ conduisent à des valeurs de k assez grandes pour que g_1 (k) soit nul. Nous pouvons donc poser g_1 (k) égal à 1. La variation des demi-largeurs (c'est-à-dire de b_o) avec J_i ne dépend donc que des coefficients de CLEBSCH - GORDAN et de RACAH.

Nous donnons dans la figure III-1 la variation des demi-largeurs des raies de rotation de HCl perturbé par le néon. La courbe en trait plein relie les valeurs expérimentales et celle en tirets relie les valeurs théoriques calculées. L'accord entre la théorie et l'expérience est bon si l'on ne s'intéresse qu'aux variations de γ avec J_i.

La différence entre les valeurs théoriques et expérimentales peut être due à plusieurs causes dont nous allons examiner successivement les effets.

Les valeurs calculées des demi-largeurs sont directement reliées à celles des constantes moléculaires. C'est-à-dire dans le cas étudié ici au coefficient $4\varepsilon R_o^6$ de l'énergie de dispersion qui apparaît dans l'expression de ${}^{2,0}S_2$ (b,v), conf. la référence /III-3/. La valeur de b_o correspondante et alors proportionnelle à $(R_o)^{12/10}$ de telle sorte que la demi-largeur γ est pratiquement proportionnelle à $(R_o)^2$.

Dès lors une diminution plausible de l'ordre de 10 % de R_o donnerait des résultats théoriques tout à fait comparables aux résultats expérimentaux.

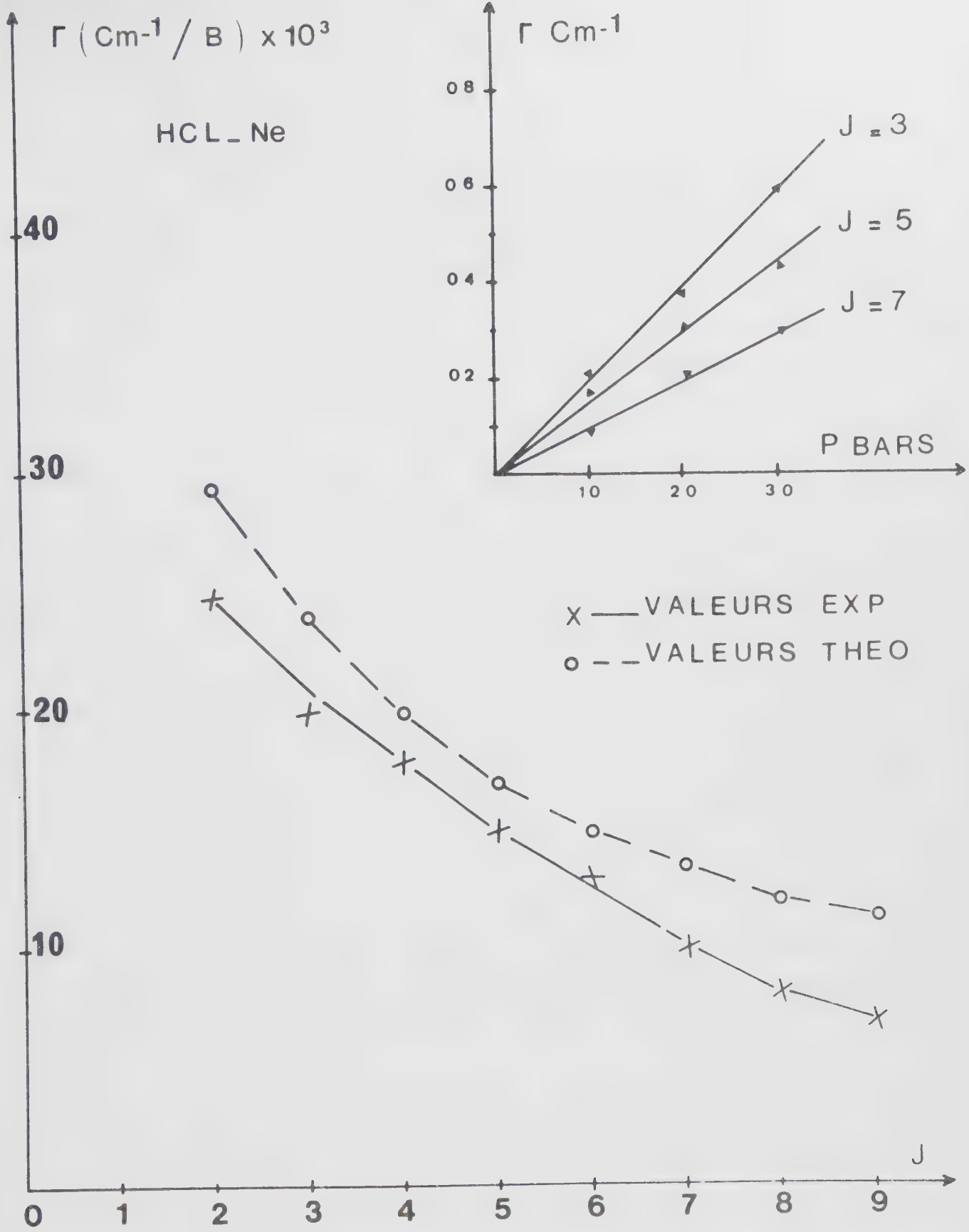

FIGURE III-I : Demi-largeurs des raies de rotation pure de HCl perturbé par Ne à 295°K. La courbe en trait plein donne les résultats expérimentaux. La courbe en tirets donne les résultats théoriques.

On donne en médaillon les variations de la demi-largeur en fonction de la pression.

D'autre part nous n'avons pas tenu compte de l'énergie potentielle d'échange dont l'expression analytique est fort mal connue. La prise en considération de cette énergie dans le calcul de la valeur des demi-largeurs γ contribuerait à une légère modification de l'élargissement, particulièrement sensible pour les raies de J_i élevé étant donné la dépendance de γ sur la variation de la distance intermoléculaire /III.2/

Enfin, il faut rappeler que le mode de description de la trajectoire (supposée ici rectiligne et à vitesse constante) constitue une approximation qui doit être également considérée lors de la comparaison entre les valeurs mesurées et calculées. En particulier ici on rappellera que pour des énergies rotationnelles telles que $J_i \geq 3$, on a $b_o < d$ en appelant d le diamètre cinétique /III.3/. Certains auteurs ont introduit une description, toujours classique, mais plus réaliste, de la trajectoire tenant compte de l'énergie d'interaction isotrope (potentiel de LENNARD-JONES) /III.5, III.6, III.7/.

Les modifications apportées, quoique physiquement souhaitables et justifiées, modifient peu les résultats des calculs, au prix néanmoins d'un accroîssement considérable des difficultés de la résolution numérique.

Remarquons cependant, que dans tous ces modèles, le transfert énergétique possible entre les degrés de liberté de rotation et de translation, n'est pas pris en considération. Or l'influence de ce mécanisme peut s'avérer importante par suite de résonances nouvelles faisant intervenir les contributions à l'énergie potentielle avec $\lambda \neq 0$.

En conclusion, on peut rappeler que pour les raies d'absorption telles que $J_i \leqslant 3$ où le problème ci-dessus ne saurait avoir un rôle majeur, le processus d'élargissement provient essentiellement du terme en R^{-7} de l'énergie de dispersion. Par contre, pour les raies d'énergie rotationnelle plus élevée, que nous avons expérimentalement étudiées, les contributions de résonance imposent ici que seule une énergie d'interaction anisotrope caractérisée par $\lambda = 0$, contribue à la section efficace différentielle $^{2,0}S_2(b,v)$. Néanmoins, la possibilité d'une résonance translation-rotation permettrait l'existence de processus nouveaux d'élargissement.

C'est dans ce sens que nos mesures, dans le domaine spectral de l'infrarouge lointain et pour des énergies de rotation supérieure ou égale à kT, pour lesquelles il n'existait pas de données antérieures aux nôtres dans la litterature, présentent un intérêt pour un approfondissement de l'étude des mécanismes collisionnels lorsque le perturbateur est sphérique.

III.1.2 HCl perturbé par He, A et Kr

Nous donnons dans les figures III-2, III-3 et III-4 les élargissements de la molécule HCl perturbé par l'Hélium, l'Argon et le Krypton.

Pour le couple HCl - He, les calculs conduisent à des valeurs de γ beaucoup plus grande que les valeurs mesurées expérimentalement. Il est possible que ce résultat soit dû au fait que l'onde de BROGLIE, associée au perturbateur ne soit plus assez petite devant le diamètre cinétique du couple. Dans ces conditions, l'hypothèse de la description classique du mouvement de

translation, base de la théorie d'ANDERSON, est sans doute sujette à caution. On constate néanmoins que comme dans le cas du couple HCl - Ne, les variations des demi-largeurs avec J_i sont de même nature dans les cas théorique et expérimental.

Dans le cas du couple HCl - A, présenté sur la figure III-3, on constate une différence importante entre les demi-largeurs expérimentales et calculées, à la fois pour les J_i faibles et pour les J_i élevées. De plus on remarque que pour les faibles énergies rotationnelles ($J_i \leq 3$) les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs mesurées mais que cette situation s'inverse pour les énergies rotationnelles élevées ($J_i \geq 6$) où les écarts peuvent devenir supérieur à 20 %.

Ce phénomène est encore plus accusé dans le cas du couple HCl - Kr (Figure III-4).

Les conditions nécessaires à une bonne reproductibilité et à une précision suffisante exposés dans le paragraphe précédent pour le couple gaz chlorhydrique-néon, sont ici encore respectées. On peut voir notamment (en médaillon dans les différentes figures) que la demi-largeur à mi-hauteur γ d'une raie est bien une fonction linéaire de la pression totale P du mélange gazeux, aux erreurs expérimentales près.

Nous donnons dans le tableau III-2 le résultat de nos mesures d'élargissement dans les colonnes 2, 4, 8 et 11 et dans les colonnes 3, 5, 9 et 12 les demi-largeurs calculées suivant la méthode précédemment exposée.

TABLEAU III-2

Elargissement de HCl perturbé par les gaz rares en (cm^{-1} Bar^{-1}) x 10^3

	HCl - He			HCl-Ne		HCl - Ar				HCl - Kr			Précision
J_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Vib.Rot 0 1	Rotation		Rotation		Vib.Rot 0 1	Vib.Rot	Rotation		Vib.Rot	Rotation		
	Réf. III-8	Nos mesures	Théo.	Nos mesures	Théo.	Réf. III-8	Réf. III-9	Nos mesures	Théo.	Réf. III-8	Nos mesures	Théo.	
2	25	24	47	25	36	45	30,4	40	32	48	45	30	10 %
3	24	22	43	20	29,5	39	28,5	32	25,5	38	36	25	5 %
4	22	21	39	18	24	28	24,8	25	22	30	30	22,5	5 %
5	23	20	35,5	15	20	25	20,4	21	20	30	24	21	5 %
6	22	19	32,5	13	17	20	16,8	17	18,5	23	18	19,5	5 %
7	19	18	30	10	15	16,5	13,8	14	17,5	19	13	18,5	5 %
8	21	17	27	19	13,5	15,5		11	16,5	15	10	18	10 %
9	17	16	25	8	12,5	11		9	16	15		17	10 %

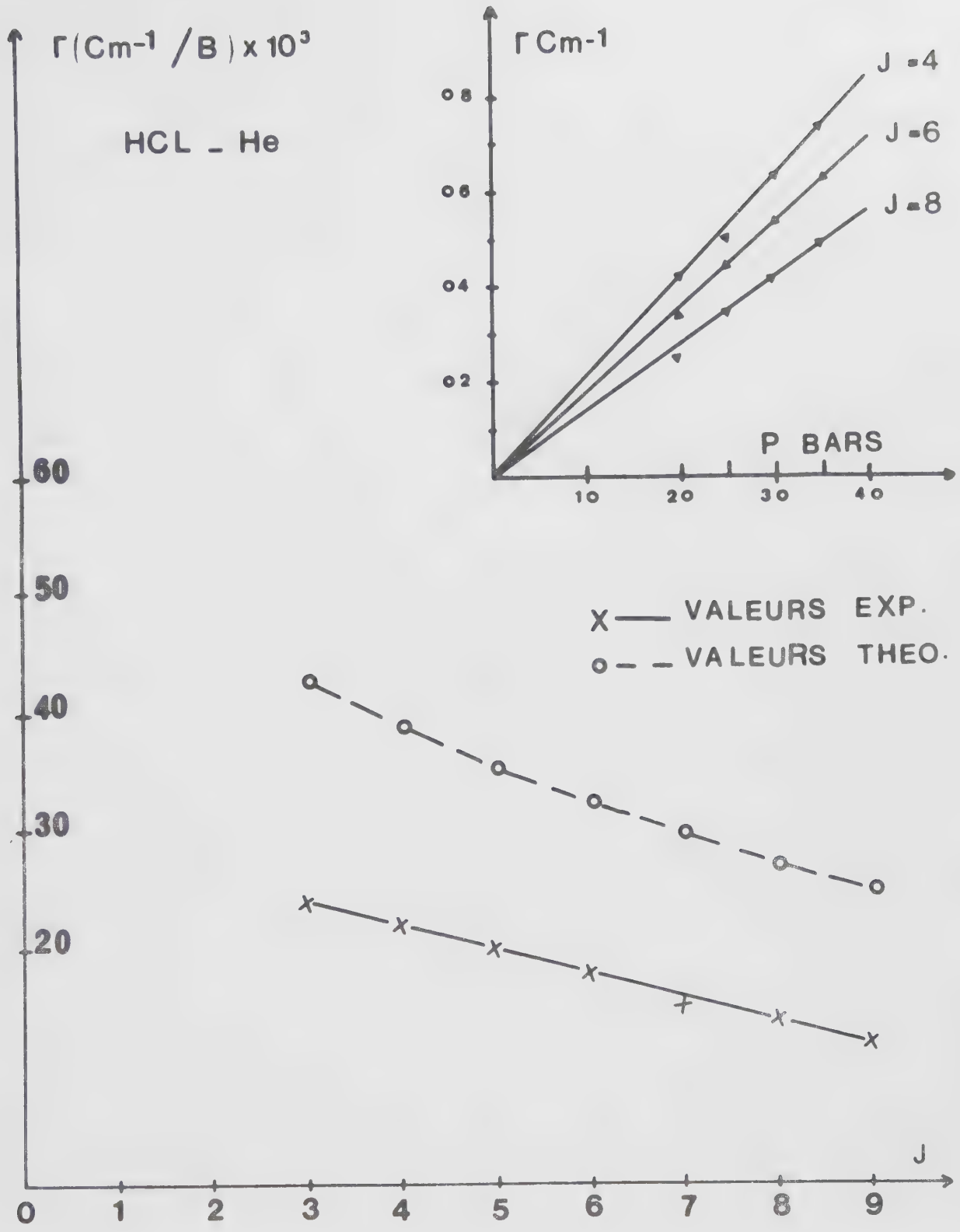

FIGURE III-2 : Demi-largeurs expérimentales -(trait plein) et théorique (tirets) des raies de rotation de HCl perturbé par l'Hélium à 295°K.

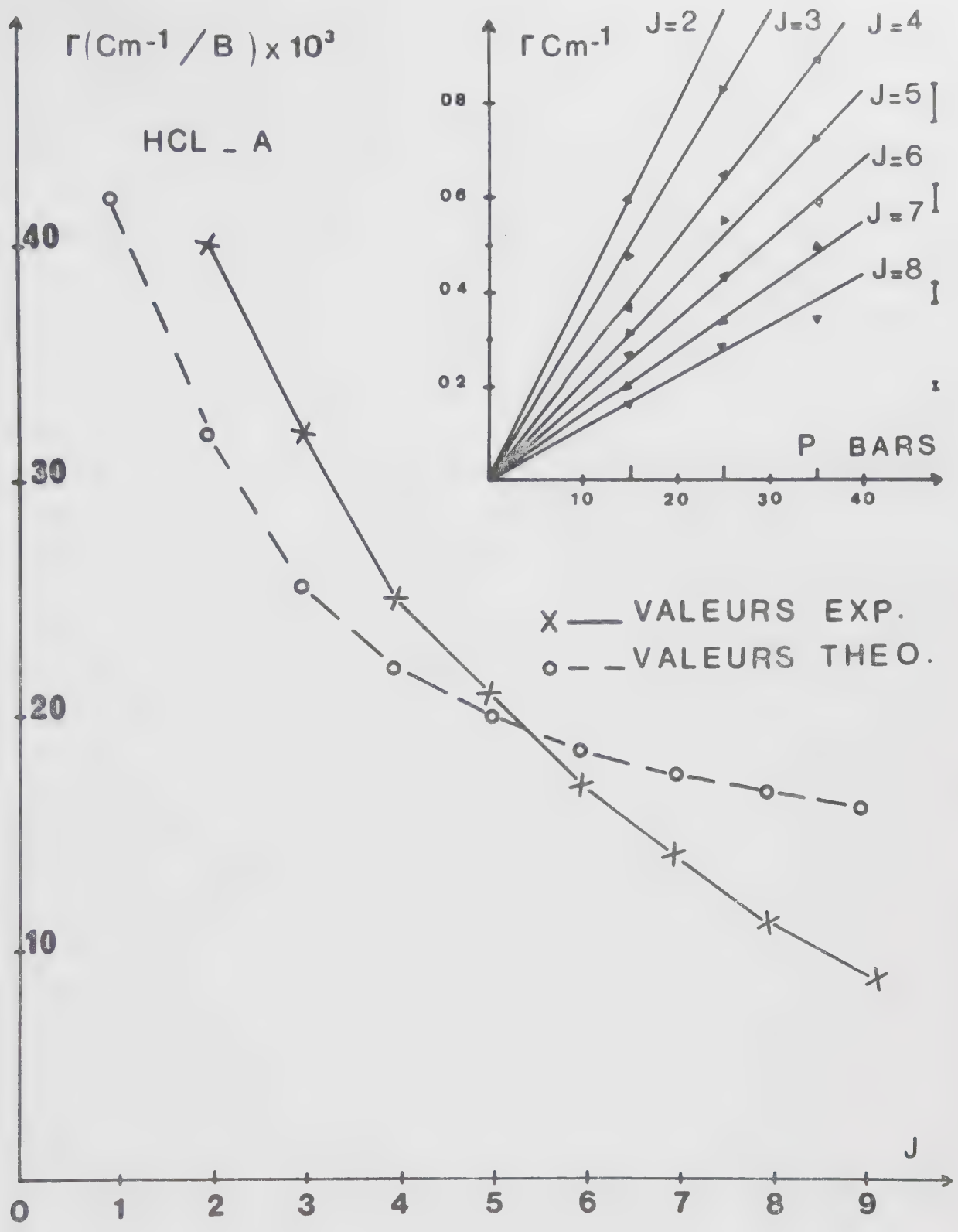

FIGURE III-3 : Demi-largeurs expérimentales (trait plein) et théoriques (tirets) des raies de rotation de HCl perturbé par l'Argon à 295°K.

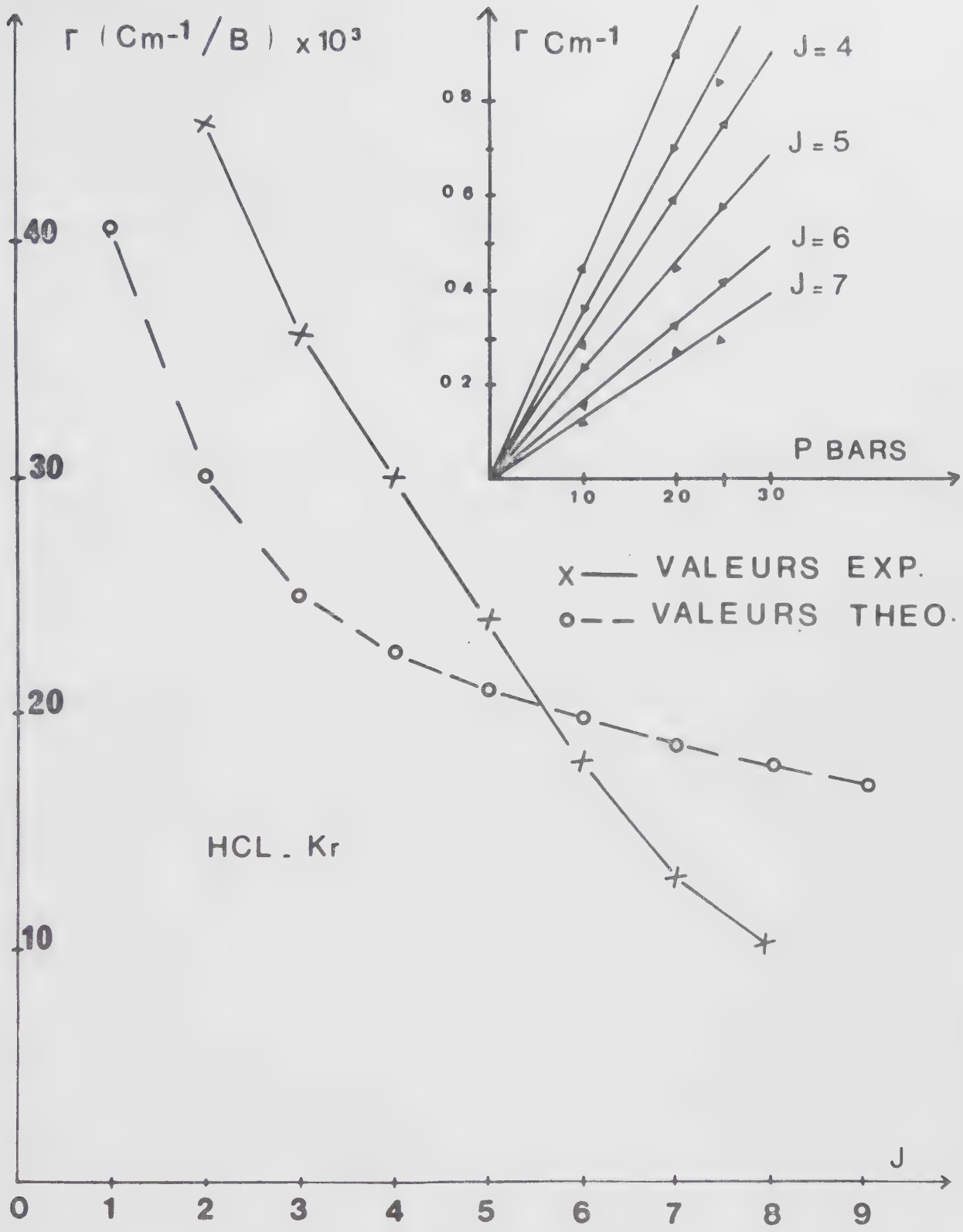

FIGURE III-4 : Demi-largeurs des raies de rotation de HCl perturbé par le krypton.

Enfin dans les colonnes 1, 6, 7 et 10 nous présentons les résultats expérimentaux obtenus dans la bande 0 - 1 du spectre de vibration-rotation. Nous pouvons constater que les mesures expérimentales des élargissements dans le spectre de rotation pure sont du même ordre de grandeur que dans le spectre de vibration-rotation.

L'analyse de l'origine des écarts entre les valeurs calculées et mesurées des demi-largeurs, faite dans le paragraphe précédent pour le couple HCl - Ne, est ici encore plus justifiée.

En effet, l'augmentation de la profondeur du puits de potentiel de LENNARD-JONES lorsque l'on passe du Néon au Krypton, peut entraîner une variation relative croissante de l'énergie cinétique de translation et donc faire intervenir préférentiellement les processus de résonance rotation-translation.

III.1.3 CONCLUSIONS

L'étude expérimentale des élargissements dans le spectre de rotation pure de la molécule HCl perturbé par l'Hélium, le néon, l'argon et le krypton, que nous venons de proposer conduit à des résultats très proches de ceux observés dans la bande 0 - 1 du spectre de vibration - rotation. Nos résultats confirment ainsi, que l'influence des effets vibrationnels dans l'élargissement des raies de rotation de la bande fondamentale reste faible même à J_i élevé /III-1/.

Le calcul des demi-largeurs dans le cadre de la théorie d'ANDERSON, montre que pour le couple HCl - Ne, le terme en R^{-6} de l'énergie potentielle de dispersion due à l'anisotropie de la polarisabilité, est prépondérant dans le mécanisme de l'élargissement. Il en est de même dans le cas du couple HCl - He où, bien qu'il y ait une différence entre les résultats théoriques et expérimentaux, la variation de la demi-largeur avec J_i est de même importance dans le cas théorique comme dans le cas expérimental.

Pour les perturbateurs plus lourds, tels que l'Argon ou le Krypton et pour les transitions considérées, les problèmes attachés à la description de la trajectoire existant déjà pour le couple HCl - Ne deviennent sans doute plus importants. Nos résultats expérimentaux semblent indiquer que des développements théoriques nouveaux mettant l'accent sur le processus d'élargissement dûs à des transferts d'énergie translation-rotation soient souhaitables.

III.2 ETUDE DE L'ELARGISSEMENT DES RAIES DE ROTATION DE HBr PERTURBE PAR LES GAZ RARES

La molécule HBr a été choisie pour sa masse moléculaire élevée, voisine de celle du Krypton. Dans ce cas on pourrait espérer mettre en évidence une variation éventuelle de l'élargissement des raies de rotation avec la masse réduite du couple par comparaison avec les résultats obtenus pour le gaz chlorhydrique perturbé par les gaz rares.

Nous donnons dans le tableau III-3 les demi-largeurs mesurées et calculées pour les différents couples HBr - He, HBr - Ne, HBr - A et HBr - Kr. Dans les colonnes 1 et 2, nous avons porté les résultats relatifs au couple HBr - He. Nous constatons que, comme dans le cas du couple HCl - He, les résultats théoriques sont beaucoup plus grands que les résultats expérimentaux. On peut néanmoins voir sur la figure III.5 que les variations avec J_i des demi-largeurs expérimentales et théoriques sont de même importance.

Les colonnes 3 et 4 sont relatives au couple HBr - Ne. Il y a bon accord entre la théorie et l'expérience.

Pour le couple HBr - A on peut voir, dans les colonnes 5 et 6, que les résultats expérimentaux, obtenus dans la bande 0-1 du spectre de vibration - rotation de HBr, sont en bonne harmonie avec nos mesures dans le spectre de rotation pure. Par contre les demi-largeurs calculées (colonne 7) diffèrent notablement des valeurs expérimentales sauf pour les raies correspondant à des valeurs de J_i supérieures à 7.

TABLEAU III - 3

Elargissement de HBr perturbé par les gaz rares en $(cm^{-1}\ Bar^{-1}) \times 10^{3}$

	HBr - He		HBr - Ne		HBr - A			HBr - Kr	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
J_i	Nos mesures	Valeurs Calculées	Nos mesures	Valeurs calculées	O — 1 III-5	Nos mesures	Valeurs calculées	Nos mesures	Valeurs calculées
4	29	41	24	20	34,5	32	21	30	21
5	27	38	21	17	29	26	19	23	19
6	25	35	18	15	24	22	18	18	18
7	24	32	16	14	20,5	19	17	15	17
8	22	30	14	13	19	16	16	12	16
9	20	28	12	12	16	14	15	10	15

Comme dans le cas de la molécule HCl, l'écart entre la théorie et l'expérience s'accentue pour le couple HBr - Kr (colonnes 8 et 9) et la même analyse peut en être faite.

Nous donnons sur la figure III.6 les variations des élargissements des raies de rotation pure de HBr perturbé par leKrypton. Nous constatons que la décroissance des demi-largeurs avec le nombre quantique J_i est de même type et de même importance que dans le cas où la molécule active est HCl. Néanmoins on remarque dans le tableau III-3 que les élargissements des raies de HBr perturbé par le Krypton sont inférieurs à ceux des raies de HBr perturbé par l'Argon. Ce phénomène, apparant dans le cas de HCl pour les raies de J_i élevé, semble être confirmé par le calcul puisque les demi-largeurs calculées de raies de HBr perturbé par l'Argon où le Krypton, ont la même valeur (voir les colonnes 7 et 9 du tableau III-3).

Une analyse comparative des résultats expérimentaux, montre que les élargissements des raies du couple HBr - Kr sont du même ordre de grandeur que ceux des raies du couple HCl - A à partir de $J_i \geq 6$.

Ces constatations pourraient s'interpréter par le fait que l'augmentation de l'énergie d'interaction s'accompagne d'une diminution de la vitesse et que les effets se compensent.

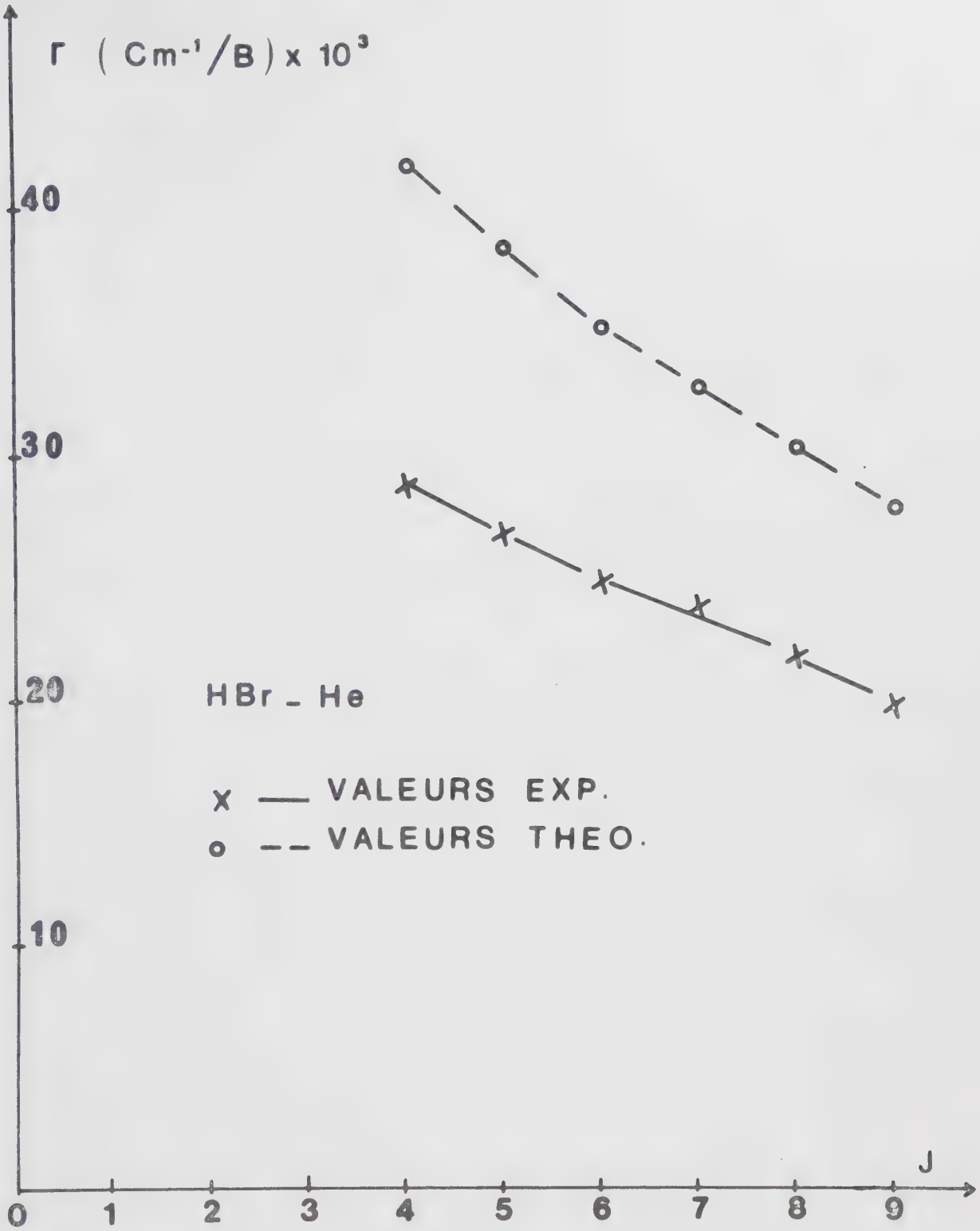

FIGURE III-5 : Demi-largeurs expérimentales et théoriques des raies de rotation pure de HBr perturbé par l'Hélium à température ordinaire.

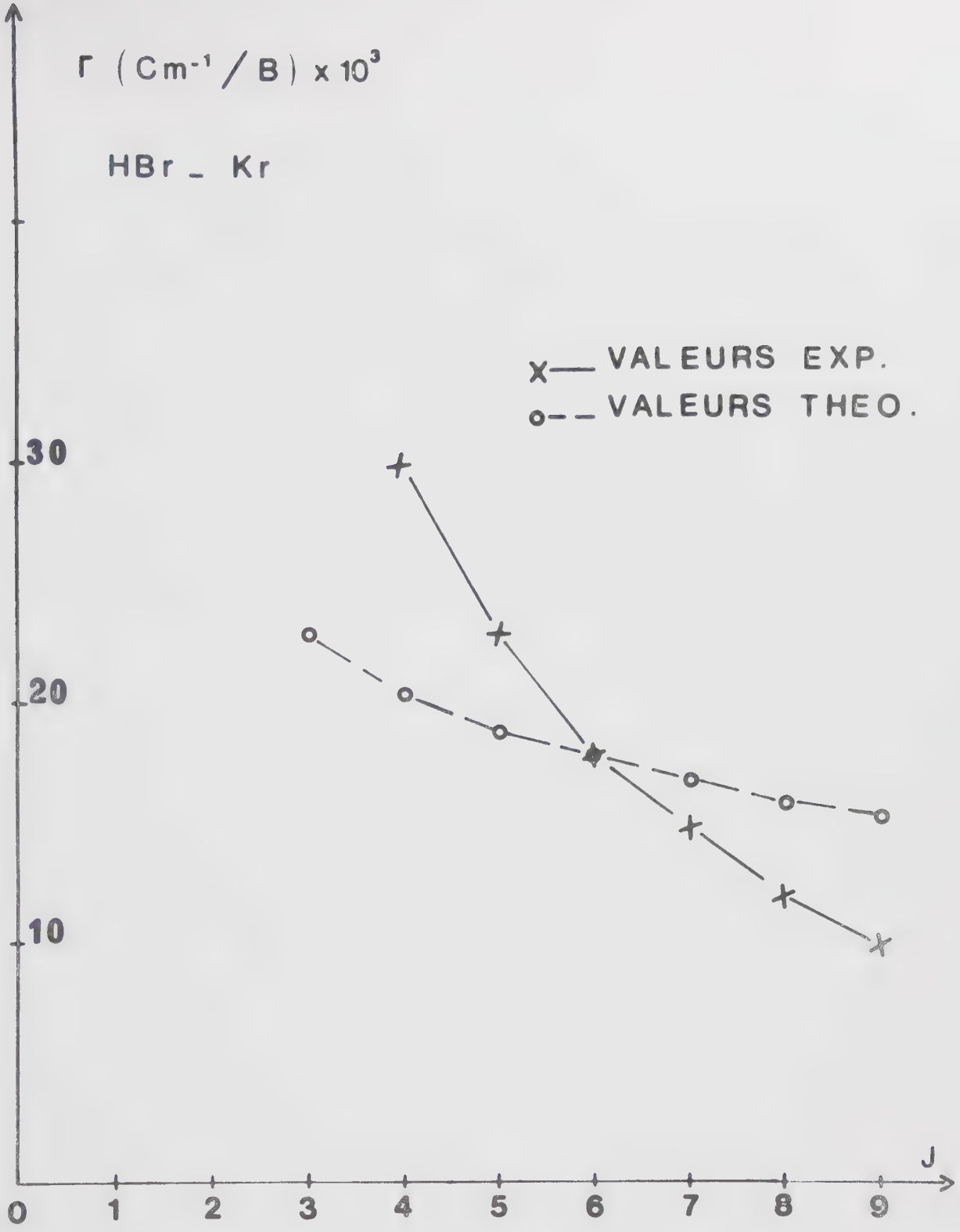

FIGURE III-6 : Demi-largeurs expérimentales et théoriques des raies de rotation pure de HBr perturbé par le krypton à température ordinaire.

Cependant, comme il a été dit précédemment, le modèle d'ANDERSON comporte les mêmes réserves que celles faites dans le cas de HCl, surtout pour les raies de J_i élevé. Une influence de la masse relative (qui est la même pour les couples HCl - A et HBr - Kr) ne doit pas être rejetée à priori. Les données comparatives des élargissements mesurées des raies de HCl ou de HBr peuvent être susceptibles d'apporter des informations sur le rôle de la masse réduite sur le problème de la relaxation de l'énergie rotationnelle dans le cadre d'une théorie de choc plus élaborée.

III.3. ETUDE DE L'ELARGISSEMENT DES RAIES DE ROTATION DE HCl PERTURBE PAR DES MOLECULES DIATOMIQUES NON POLAIRES.

L'étude de l'élargissement des raies de rotation du gaz chlorydrique perturbée par H_2, D_2 ou N_2 offrent des résultats particulièrement intéressants. Dans une étude due à R.A. TOTH, R.H. HUNT et E.K. PLYLER /III-10/, on peut observer dans la bande 0-1 du spectre de vibration-rotation de HCl perturbé par D_2, une augmentation de l'élargissement des raies de rotation, pour les transitions de nombre quantique J_i initial égal à neuf ou dix. Ces auteurs interprêtent ce phénomène comme une résonance rotationnelle entre la molécule absorbante et la molécule perturbatrice sous l'action d'intéractions du type dipôle-quadripôle et quadripôle-quadripôle.

Cependant, l'étude des élargissements des raies de rotation pure est mieux adaptée dans la recherche d'information sur la dépendance angulaire des contributions à l'énergie potentielle d'intéraction moléculaire. En effet, dans ce cas, la contribution vibrationnelle peut être négligée et seule subsiste la dépendance rotationnelle de l'énergie d'intéraction.

II.3.1. Considérations générales.

Nous avons vu dans ce chapitre II que la section efficace de choc, moyenne sur les paramètres d'impact b et vitesse relative v ainsi que sur les états de la molécule perturbatrice, est proportionnelle à la transformée de FOURIER, à la fréquence propre ω_{mn} des deux molécules en intéraction, de la fonction d'autocorrélation de l'énergie potentielle. L'intégration sur le temps se traduit par l'apparition, dans la section efficace différentielle S_2 (b) de fonction de résonance f (k) où le facteur de résonance k dépend du degré de conservation de l'énergie interne du système molécule active-molécule perturbatrice durant la collision.

Dans le cas des molécules que nous étudions (HCl perturbé par des molécules diatomiques non polaire), qui possèdent des moments multipolaires permanents d'ordre faible (moment quadripolaire) le paramètre d'impact b_o, tel que S_2 (b) = 1, est supérieur au diamètre cinétique du couple en collision /III-1/. L'approximation de la trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante est alors justifiée et les seuls transferts possibles d'énergie ne peuvent avoir lieu qu'entre les dégrès de libertés de rotation et de vibration des molécules en intéraction.

Nous dirons alors qu'il y a résonance lorsque le choc est conservatif du point de vue des échanges d'énergie de vibration et rotation.

Nous n'avons pas à tenir compte ici des résonances vibration-vibration, seules subsistent les résonances de type rotation-rotation.

Le facteur de résonance k est donnée par la relation :

$$k = \frac{\omega_{mn}\, b}{v}$$

avec $\omega_{mn} = \omega_{j_i j'_i} + \omega_{j_2 j'_2}$

où j_2 est le nombre quantique de l'état de rotation dans lequel se trouve le molécule perturbatrice.

Lorsqu'il y a résonance, $k = 0$ et $f(k) = 1$. La section efficace de choc σ et la demi-largeur γ sont maximales (en supposant pour l'instant que les niveaux rotationnels de la molécule perturbatrice sont tous également peuplés).

Pour une valeur donnée de j_2, il existe donc un domaine de valeurs de j_i, nombre quantique initial des transitions de la molécule active, où la fonction $f(k)$, compte tenu du rapport B_2/B_1, est voisine de 1 ce qui entraine une augmentation prévisible de la demi-largeur dans cette région.

Cette analyse a été faite pour un j_2 donné mais il faut maintenant se souvenir que la section efficace de collision comporte une moyenne sur la population des différents niveaux de rotation du perturbateur. On a vu que la relation (II-65) permet d'écrire :

$$\sigma = \sum_{j_2} \rho_{j_2} \sigma_{j_2}$$

Cette moyenne entrainera une exaltation préférentielle du phénomène que nous étudions, lorsque les niveaux de j_2 résonnants coïncident avec le maximum de la distribution ρ_{j_2}. On peut donc en déduire que le rôle de la température sera important puisque un affinement par abaissement de la température de la courbe donnant ρ_{j_2} en fonction de j_2 doit entraîner une sélectivité de l'effet de résonance sur l'élargissement.

III.3.2. Mécanisme de l'élargissement des raies.

1) Choix de l'énergie potentielle d'intéraction.

Afin de simplifier la discussion nous ne considérons ici que les intéractions les plus fortes, à long rayon d'action de type électrostatiques dont les plus importantes sont les intéractions dipôle-quadripôle et quadripôle-quadripôle*. Si nous repérons par l'indice 1 la molécule active et par l'indice 2 la molécule perturbatrice, la fonction S_2 (b) pour chacune de ces intéractions s'écrit :

$$^{1,2}S_2 \ (b)\ {}^{\mu_1\theta_2}_{\mu_1\theta_2} = \frac{16}{45}\left(\frac{\mu_1\theta_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^6} \ P_2 \ (k)$$

$$^{2,2}S_2 \ (b)\ {}^{\theta_1\theta_2}_{\theta_1\theta_2} = \frac{16}{25}\left(\frac{\theta_1\theta_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^8} \ P_{3D} \ (k)$$

où μ et θ représentent les moments dipolaire et quadripolaire.

Les fonctions P_2 (k) et P_{3D}(k) sont respectivement égales à :

$$P_2 \ (k) = \sum_{j'_i j'_2} C^{(1)}_{j'_i} \ C^{(2)}_{j'_2} \ f_2(k) + \sum_{j'_f j'_2} C^{(1)}_{j'_f} \ C^{(2)}_{j'_2} \ f_2 \ (k)$$

$$P_{3D} \ (k) = \sum_{j'_i j'_2} C^{(2)}_{j'_i} \ C^{(2)}_{j'_2} \ f_3 \ (k) + \sum_{j'_f j'_2} C^{(2)}_{j'_f} \ C^{(2)}_{j'_2} \ f_3 \ (k)$$

$$+ \ D \sum_{j'_2} C^{(2)}_{j'_2} \ f_3 \ (k)$$

Les coefficients $C^{(n)}_{j'}$ représentent le carré des coefficients de CLEBSCH-GORDAN $< j \ n \ 0 \ 0 \mid j' \ 0 >$ et le coefficient D est proportionnel au coefficient de RACAH.

---

* *Toutefois dans le calcul des demi-largeurs nous avons pris en compte toutes les contributions à S_2 (b) données en référence /III-2/.*

Les fonctions de résonance $f_2(k)$ et $f_3(k)$ sont égales à 1 pour $k = 0$; elles présentent un maximum pour k voisin de trois et tendent rapidement vers zéro pour $k \geq 5$ /III-4/.

Le terme k de résonance s'écrit :

$$k = \frac{2\pi c b}{v} \left\{ B_1 \left[(j_i + \lambda_1)(j_i + \lambda_1 + 1) - j_i (j_i + 1) \right] + B_2 \left[(j_2 + \lambda_2)(j_2 + \lambda_2 + 1) - j_2 (j_2 + 1) \right] \right\}$$

où B_1 et B_2 sont les constantes rotationnelles des molécules active et perturbatrice. Les facteurs λ_1 et λ_2 sont reliés à la dépendance angulaire des différentes interactions. Dans le cas d'interaction dipôle-quadripôle $(\mu_1\Theta_2)$ $\lambda_1 = \pm 1$ et $\lambda_2 = 0$ ou ± 2. Dans le cas d'interaction quadripôle-quadripôle $(\Theta_1\Theta_2)$ $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ ou ± 2.

La contribution d'une interaction à l'élargissement d'une raie sera donc prépondérante lorsque la fonction $f(k)$ est voisine de 1. Afin d'étudier l'importance relative des différentes contributions dues aux interactions $\mu_1\Theta_2$ et $\Theta_1\Theta_2$ à la valeur de la section efficace σ nous avons calculé dans tous les cas possibles (molécule 1 émet de l'énergie, molécule 2 reçoit de l'énergie et réciproquement) les valeurs de k qui rendent les fonctions de résonance $f(k)$ voisine de 1.

Nous avons porté les résultats obtenus dans le cas particulier du couple $HCl\text{-}D_2$ dans le tableau à double entrée III-4. L'indice 1 repère la molécule active et l'indice 2 la molécule perturbatrice. La flèche dirigée vers le bas indique que la molécule "émet"de l'énergie, tandis que la flèche dirigée vers le haut indique qu'elle "absorbe" de l'énergie. Nous constatons que la plupart des interactions $\mu_1\Theta_2$ et $\Theta_1\Theta_2$ ont une contribution maximale pour les valeurs du nombre quantique j_i de la molécule active

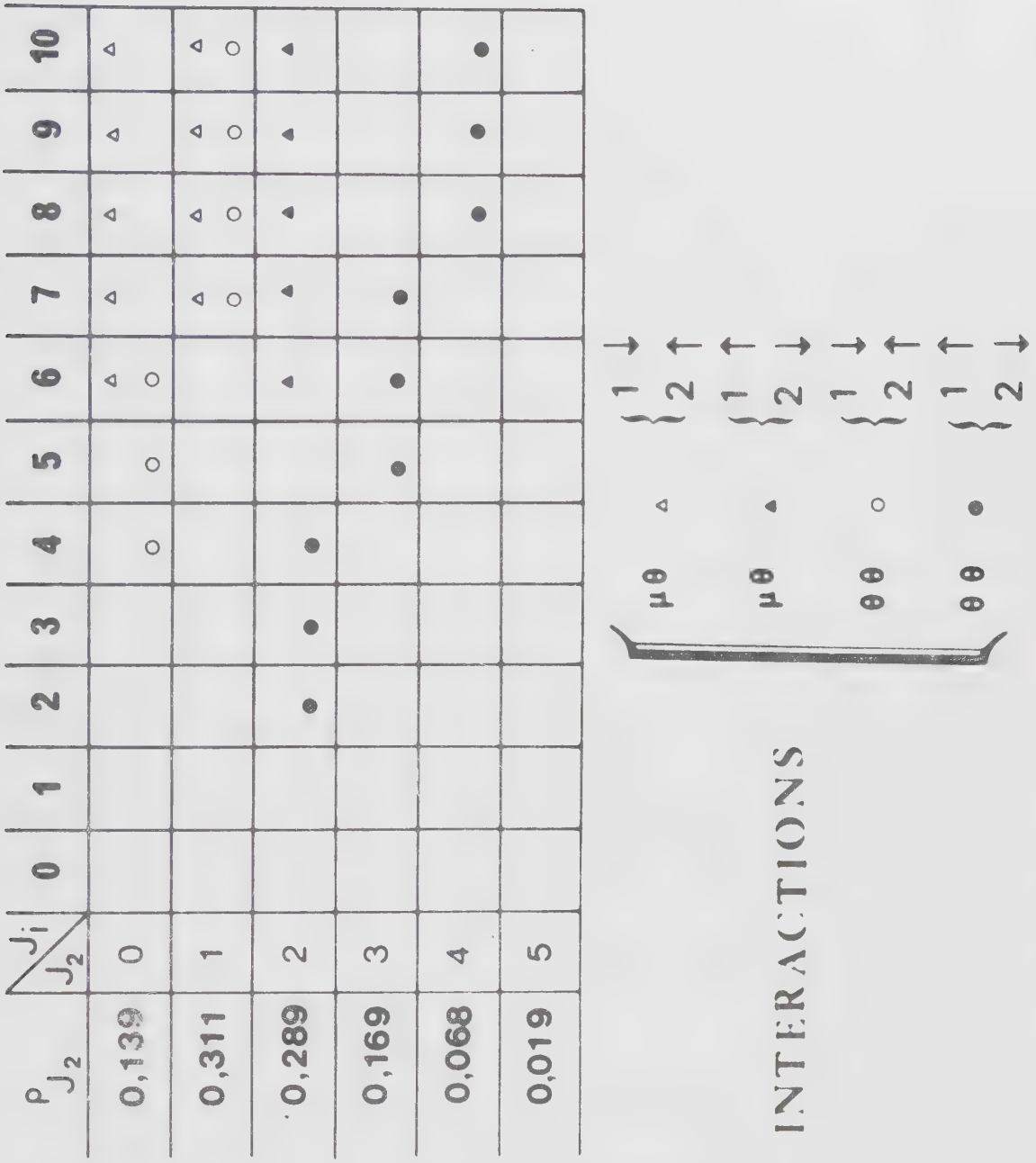

TABLEAU III-4 : Visualisation des termes électrostatiques résonnants de S_2 (b).

Cas du couple HCl - D_2 .

P_{J_2}	J_2 \ J_i	0	1	2	3	4	5	6	7
0,010	0		△						
0,029	1		△	△					
0,046	2	▲	△	△					
0,031	3	▲	▲	△					
0,072	4	▲	▲	△ ○	△				
0,000	5	▲	▲	△ ○	△				
0,034	6		▲	△ ▲ ○	△	△			
0,034	7		▲	▲ ○	△	△			
0,032	8		▲	▲ ○	△ ▲	△			
0,077	9			▲	▲ ○	△	△		
0,070	10			▲	▲ ○	△	△		
0,002	11				▲ ○	△ ▲	△	△	
0,053	12				▲	▲ ○	△	△	
0,044	13				▲	▲ ○	△ ▲	△	
0,030	14					▲ ○	▲	△	△
0,020	15					▲ ○	▲	△	△
0,023	16			●		▲ ○	▲	△ ▲	△
0,017	17								

$\mu\theta$ △ { 1 ↓ ; 2 ↑ } $\theta\theta$ ○ { 1 ↓ ; 2 ↑ }

$\mu\theta$ ▲ { 1 ↑ ; 2 ↓ } $\theta\theta$ ● { 1 ↑ ; 2 ↓ }

TABLEAU III-5 : Visualisation des termes électrostatiques résonnants de S_2 (b).

Cas du couple HCl - N_2 .

comprises entre 6 et 10. On est donc en droit de s'attendre à une augmentation de la demi-largeur des raies correspondant à ces transitions.

Dans le cas du couple HCl-D_2, le rapport des constantes rotationnelles B_2 sur B_1 est de l'ordre de trois et l'augmentation de l'élargissement se produit pour les raies dont le nombre quantique initial j_i est compris entre 6 et 10 . Une étude identique pour le couple HCl-H_2, dont le rapport B_2 sur B_1 est de l'ordre de 6 montre que le maximum de l'élargissement se produit au delà de $j_i = 10$.

Pour le couple HCl-N_2, le rapport B_2 sur B_1 est de l'ordre de 0,2. On voit dans le tableau III-5 (dressé dans les mêmes conditions que le tableau III-4) que toutes les interactions $\mu_1\theta_2$ et $\theta_1\theta_2$ contribuent à l'élargissement des raies pour lesquelles $j_i \leqslant 4$.

2) Influence de la fonction de distribution ρ_{j_2}

L'influence de ρ_{j_2} se traduit par une exaltation préférentielle du mécanisme de l'élargissement lorsque les niveaux de j_2 résonnants coïncident avec le maximum de la distribution ρ_{j_2}.

Afin de mettre ceci en évidence, nous avons porté en tirets sur la figure III-7 pour une transition j_i donné de la molécule HCl perturbée par D_2 les variations de la section efficace σ_{j_2} en fonction du nombre quantique j_2 de la molécule perturbatrice. Nous avons tracé, en trait plein sur la même figure les variations de ρ_{j_2} en fonction de j_2. Prenons par exemple la courbe correspondant à $j_i = 4$. La section efficace σ_{j_2} présente un minimum pour $j_2 = 1$, puis un maximum pour $j_2 = 2$ (cette valeur maximale est

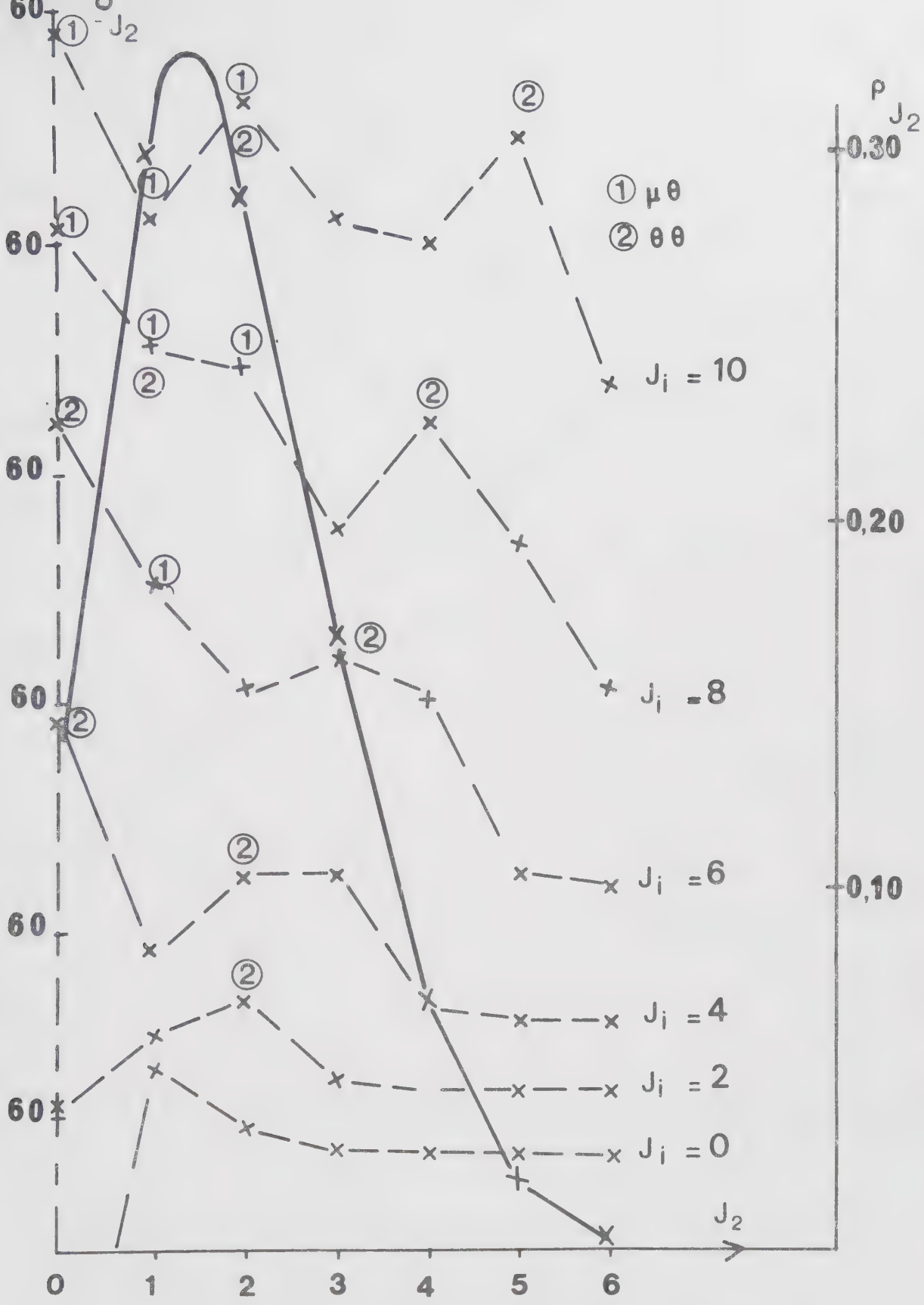

FIGURE III-7 : Les courbes en tirets donnent les variations des sections efficaces ρ_{J_2} en fonction de J_2 de la molécule perturbatrice et pour différentes valeurs de J_i de la molécule active.

La courbe en trait plein donne les variations de la distribution de BOLTZMANN sur les niveaux J_2.

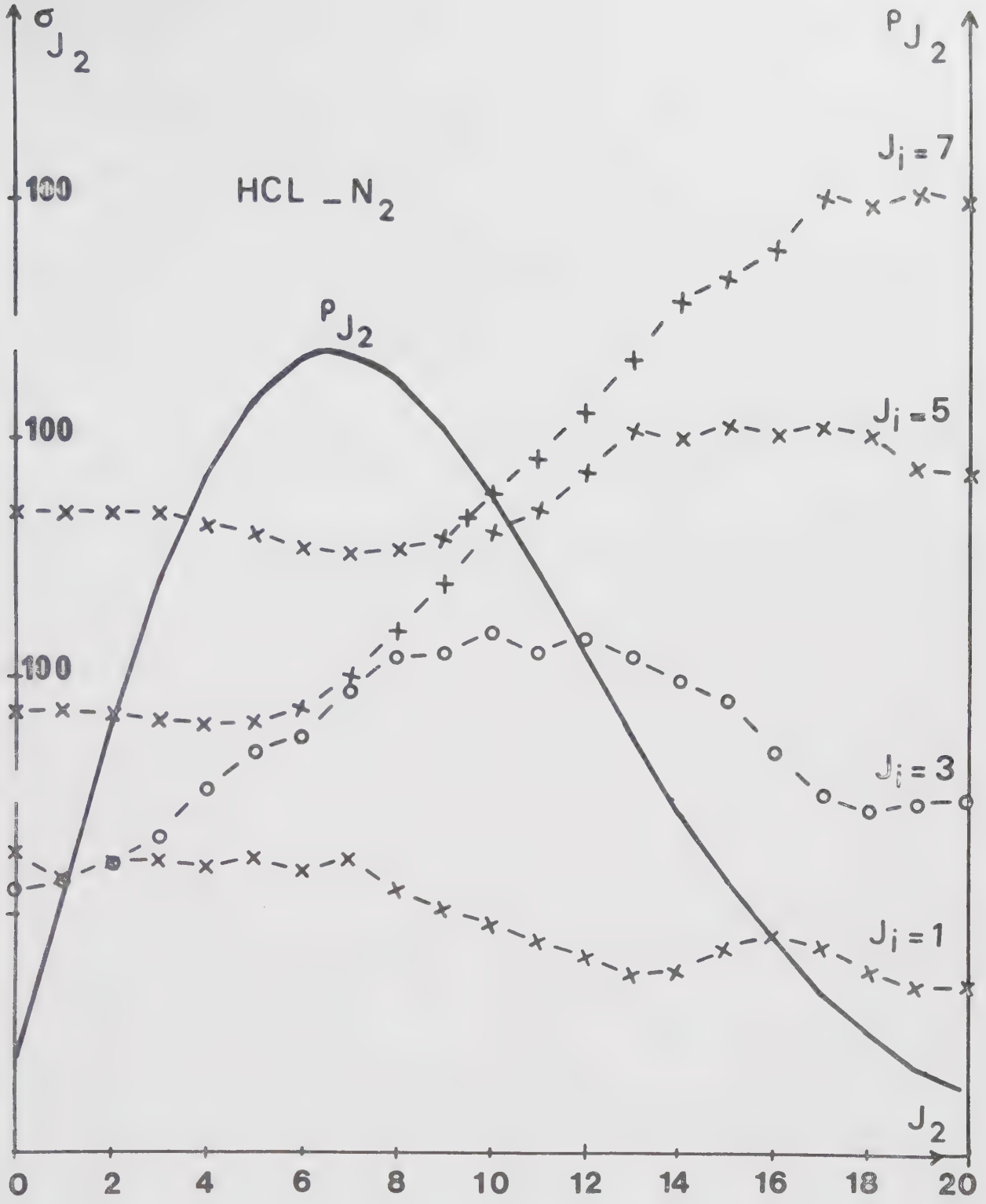

FIGURE III-8 : Les courbes en tirets donnent les variations des sections efficaces ρ_{J_2} en fonction de J_2 de la molécule perturbatrice et pour différentes valeurs de J_i de la molécule active. La courbe en trait plein donne les variations de la distribution de BOLTZMANN sur les niveaux J_2.

essentiellement due à une interaction $\Theta_1\Theta_2$ comme on peut le voir sur le tableau III-4) alors que la fonction ρ_{j_2} passe par un maximum pour ces deux valeurs de j_2. Prenons maintenant la courbe correspondant à $j_i = 8$; on peut y voir que toutes les contributions $\mu_1\Theta_2$ et $\Theta_1\Theta_2$ sont présentes pour les valeurs de j_2 égales à deux ou trois, alors que ρ_{j_2} est maximum.

On comprend alors aisément que la demi-largeur de la raie correspondant à la transition $j_i = 8$ soit supérieure à celle de $j_i = 4$.

Le mécanisme de l'élargissement des raies est le même pour le couple $HCl-N_2$ mais le rôle de la distribution ρ_{j_2} est particulièrement bien visible dans ce cas. On voit, en effet, dans la figure III-8 que les contributions correspondant aux interactions $\mu_1\Theta_2$ $\Theta_1\Theta_2$ se déplacent avec j_i croissant, vers les grandes valeurs de j_2 (on peut faire la même remarque dans le tableau III-5).

Pour $j_i = 1$ les contributions résonnantes se situent en des valeurs de j_2 pour lesquelles ρ_{j_2} est maximum. Toutes ces interactions contribuent donc à l'élargissement. Par contre pour $j_i = 7$ toutes les contributions $\mu_1\Theta_2$ et $\Theta_1\Theta_2$ sont considérablement atténuées par les faibles valeurs de ρ_{j_2}, d'où une décroissance rapide des demi-largeurs en fonction de j_i.

3) Influence de la température.

Afin de bien mettre en évidence le rôle joué par la fonction de distribution de BOLTZMANN ρ_{j_2} dans le niveaux j_2 de la molécule perturbatrice, nous avons fait le calcul des élargissements, par la théorie d'ANDERSON, dans le cas de deux expériences fictives pour deux températures différentes.

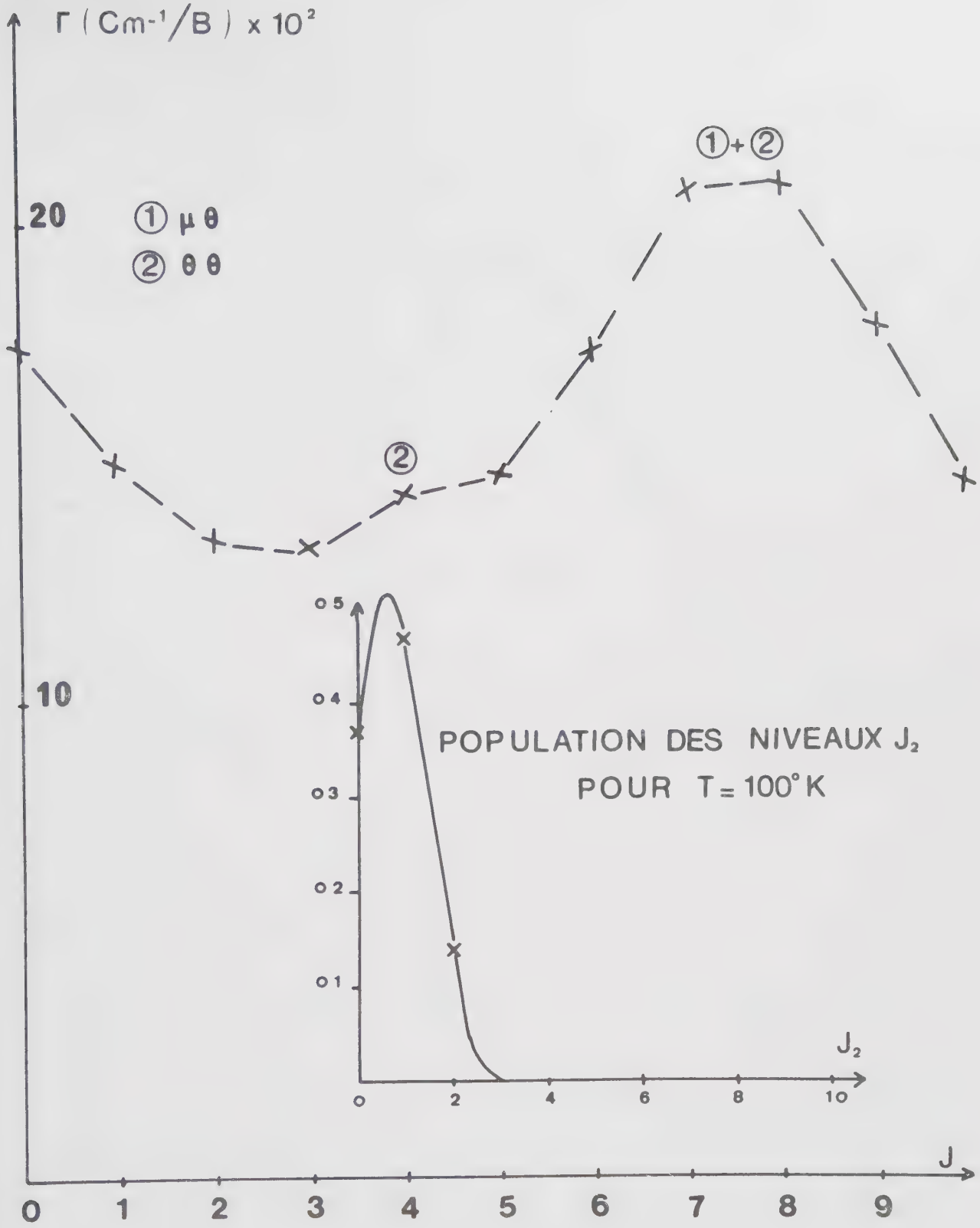

FIGURE III-9 : Demi-largeurs calculées des raies de rotation de HCl perturbé par D_2 à la température de 100°K.

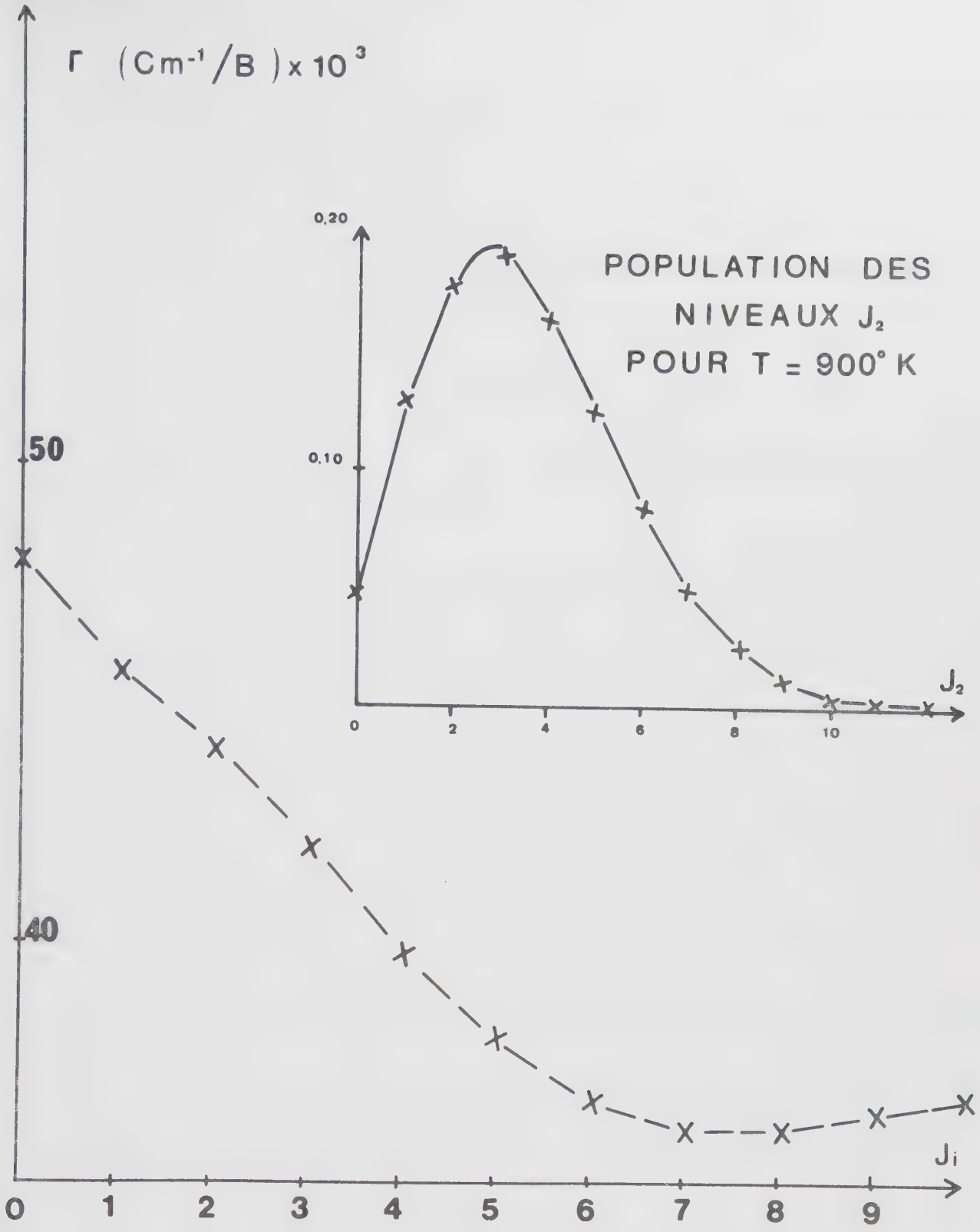

FIGURE III-10 : Demi-largeurs calculées des raies de rotation de HCl perturbé par D_2 à la température de 900°K.

Dans le premier cas (figure III-9) on a calculé les élargissements de HCl perturbé par D_2 à une température de 100°K. On observe un minimum d'élargissement autour de J_i égal à deux, puis un léger pallier dû aux contributions des interactions quadripôle-quadripôle et enfin un maximum très important autour de J_i égal à 7 où l'on rencontre à la fois les interactions dipôle-quadripôle et quadripôle-quadripôle. L'étroitesse de la fonction de distribution ρ_{j_2}, que l'on a représenté en médaillon, a exalté le phénomène et permet de bien distinguer, dans le mécanisme de l'élargissement, le rôle joué par chacune des interactions.

Au contraire, à 900°K (figure III-10), la fonction ρ_{j_2} est très large. Les interactions ne peuvent plus se distinguer les unes des autres. Si l'on regarde, en effet, le tableau III-4 et si l'on considère que la valeur de k a diminué (k est inversement proportionnel à la vitesse relative), toutes les contributions $\mu_1\theta_2$ et $\theta_1\theta_2$ interviennent dans l'élargissement au delà de J_i égal à 9. Cela se traduit sur la figure 6 par une disparition du maximum des élargissements.

III.3.3. Comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Nous présentons dansles figures III-11, III-12 et III-13, les élargissements expérimentaux et théoriques relatifs aux couples HCl-H_2, HCl-D_2 et HCl-N_2.

Considérons tout d'abord les couples HCl-H_2 et HCl-D_2. Nous constatons, dans les deux cas, que les résultats expérimentaux sont toujours inférieurs aux résultats théoriques. Ceci a déjà été remarqué dans le cas de

l'élargissement des raies de HCl par l'Hélium et nous pensons qu'ici encore il faut sans doute reconsidérer le problème de la trajectoire. Néanmoins, on peut voir sur les figures III-11 et III-12 que les variations des demi-largeurs expérimentales et théoriques sont tout à fait comparables. Pour le couple $HCl-H_2$, on observe une décroissance uniforme des demi-largeurs jusqu'à $J_i = 8$ et une légère remontée à partir de $J_i = 9$. Les résultats observés par le couple $HCl-D_2$ présentent, dans le cas théorique comme dans le cas expérimental, un miminum autour de $J_i = 4$, suivi d'un maximum important autour de $J_i = 8$.

Remarquons simplement que pour le couple $HCl-H_2$ (figure III-11) le maximum de l'élargissement doit se situer au delà de $j_i = 10$, en dehors du domaine spectral expérimentalement observable, compte tenu de la température du mélange gazeux.

Pour le couple $HCl-N_2$ les demi-largeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. On constate une décroissance uniforme des demi-largeurs avec J_i à l'exception d'une rupture de pente importante autour des premières raies de rotation. Nous avons vu que cet épaulement est dû à des interactions de même nature que pour le couple $HCl-H_2$ et $HCl-D_2$.

Les résultats expérimentaux confirment donc l'analyse du mécanisme de l'élargissement que nous avons proposé dans le paragraphe précédent.

Dans le cas de HCl perturbé par D_2 le maximum de la contribution résonnante des énergies potentielles électrostatiques (essentiellement $\mu_1\Theta_2$ et $\Theta_1\Theta_2$) se situe à l'intérieur de la fonction ρ_{j_2} pour les j_i de la molécule active compris entre 6 et 10. On peut donc prévoir, et ceci est confirmé par l'expérience, une augmentation de la demi-largeur dans ce domaine

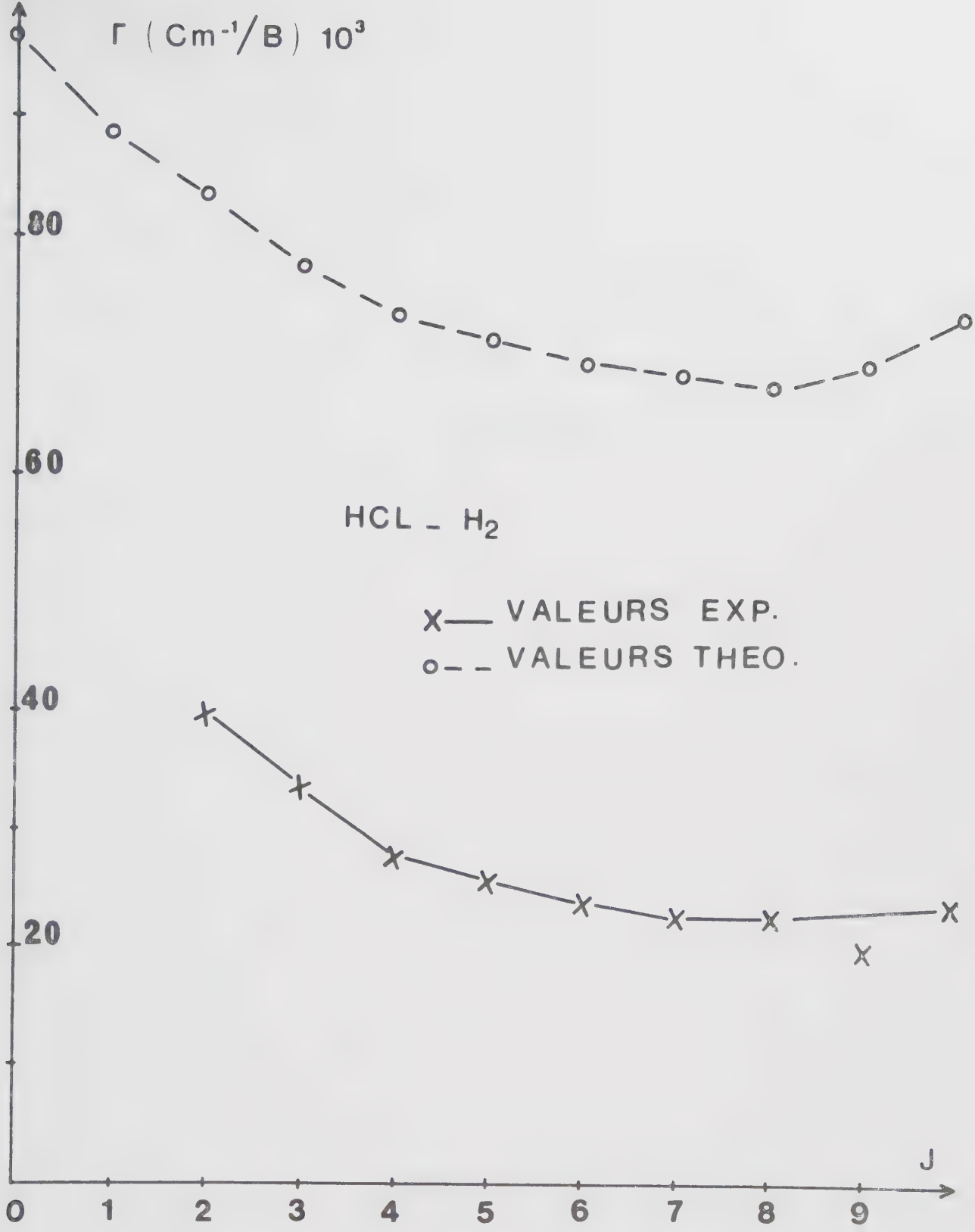

FIGURE III-11 : Demi-largeurs des raies de rotation pure de HCl perturbé par H_2 à 295° K.

La courbe en trait plein donne les résultats expérimentaux.

La courbe en tirets donne les résultats théoriques.

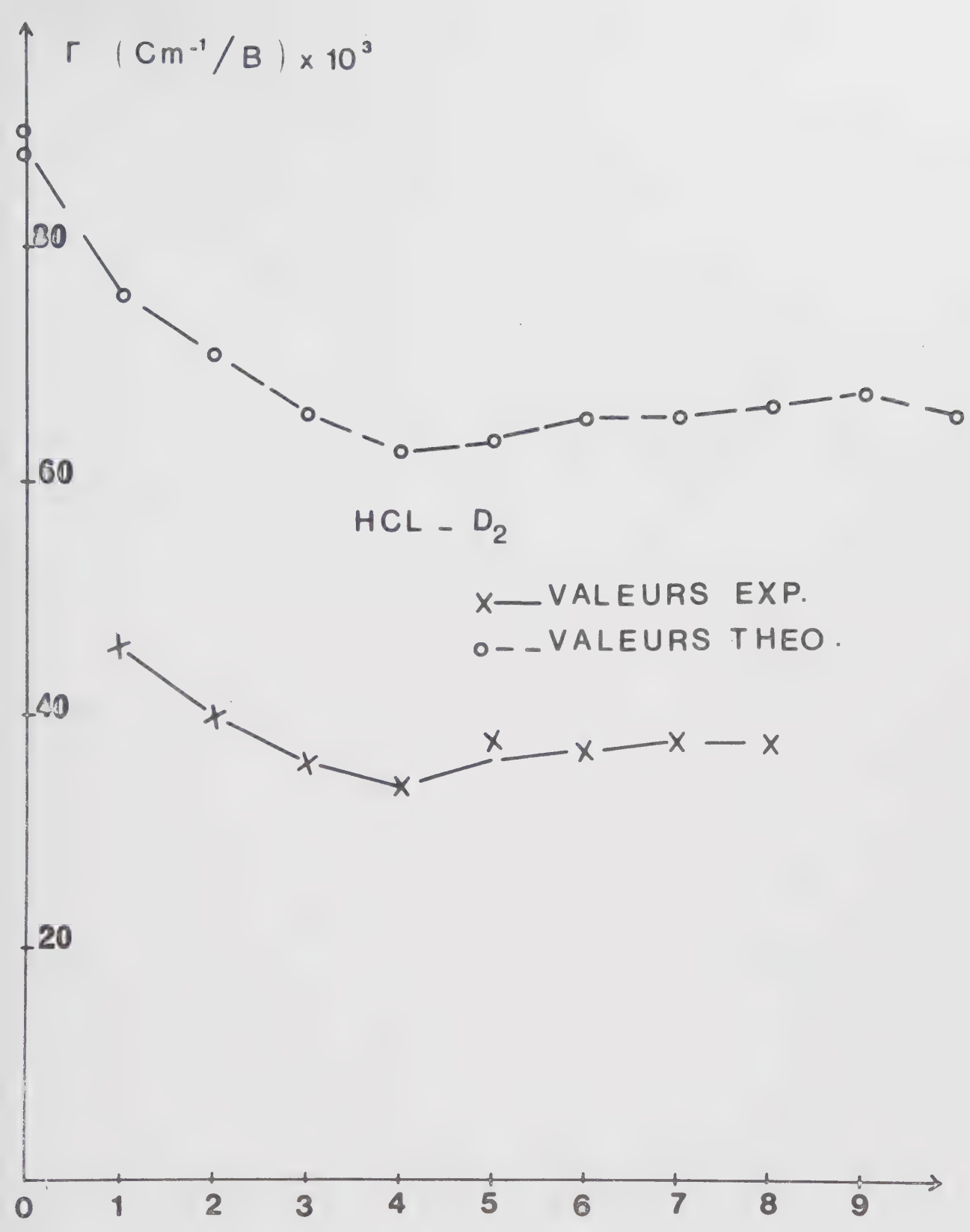

FIGURE III-12 : Demi-largeurs des raies de rotation pure de HCl perturbé par D_2 à 295°K.

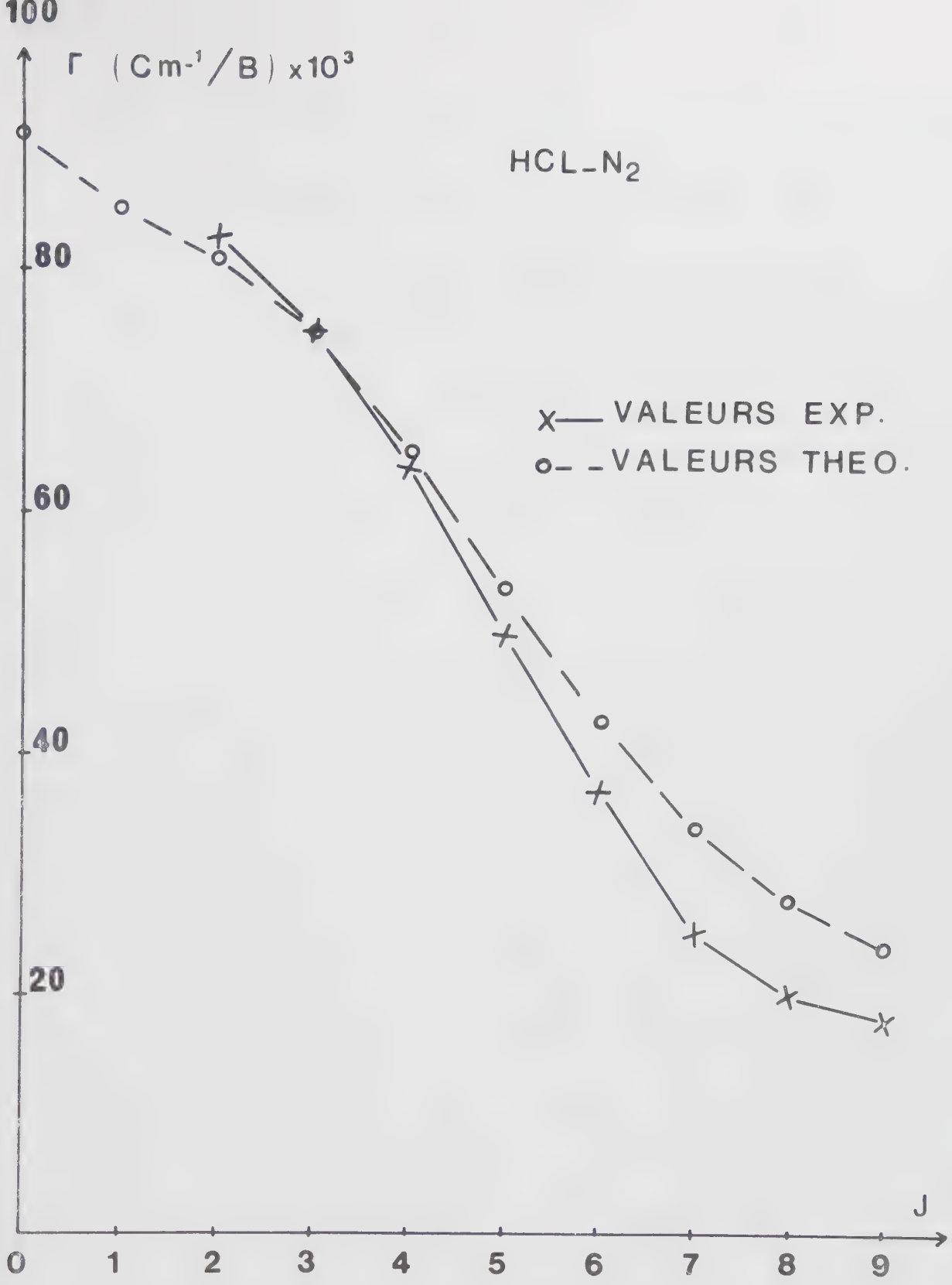

FIGURE III-13 : Demi-largeurs de raies de rotation pure de HCl perturbé par N_2 à 295° K.

de j_i. L'étroitesse de la fonction ρ_{j_2}, même à température ordinaire favorise ce résultat (voir discussion du paragraphe précédent).

Pour le couple HCl-N_2 le maximum de la contribution résonnante coïncide avec celui de la fonction ρ_{j_2} pour les faibles valeurs de j_i ($j_i \leq 3$). Au delà les contributions en $\mu_1\Theta_2$ et $\Theta_1\Theta_2$ sont considérablement affaiblies par ρ_{j_2}. L'expérience confirme cette analyse en montrant une chute des demi-largeurs au delà de j_i égal à 4.

III.3.4. Conclusions.

La discussion précédente, confirmée par l'expérience, montre que pour certaines transitions, caractérisées par le nombre quantique initial j_i, la demi-largeur des raies de rotation de HCl perturbé par une molécule diatomique non polaire est essentiellement due à un transfert d'énergie résonnant entre la molécule active et la molécule perturbatrice. Ce mécanisme d'élargissement est particulièrement important lorsque le domaine de j_2, où les contributions sont résonnantes, coïncide avec le maximum de la distribution ρ_{j_2} des populations dans les différents niveaux de rotation du perturbateur. La forme de la fonction ρ_{j_2} entraine une sélectivité, d'autant plus grande que la fonction est plus étroite, de l'effet de résonance sur l'élargissement des raies. On peut donc imaginer, à l'aide d'une variation de la température, de distinguer expérimentalement les contributions particulières dues à une énergie potentielle électrostatique donnée, dans une région de j_i où plusieurs résonances ont lieu simultanément.

C O N C L U S I O N

Nous proposons dans ce travail une étude des forces intermoléculaires, qui apparaissent au cours d'un choc binaire, par leurs effets sur les propriétés spectrales d'une molécule diatomique polaire en interaction avec une molécule perturbatrice non polaire.

Le premier chapitre est consacré à l'exposé de la méthode expérimentale utilisée pour obtenir, par spectrométrie de FOURIER, le spectre de rotation pure des hydracides gazeux perturbés par des gaz etrangers comprimés. Nous présentons dans un premier temps les conditions expérimentales (longueur maximale de l'interférogramme, derive acceptable,étendue du faisceau lumineux, taux d'amplification) les plus aptes à fournir les interférogrammes les mieux exploitables. Dans un deuxième temps nous donnons le traitement détaillé qu'il faut faire subir aux données expérimentales pour obtenir le spectre d'absorption, la forme, l'intensité et la demi-largeur de la raie spectrale. A partir de cette analyse nous proposons une méthode d'expérimentation où la concentration du mélange gazeux (rapport du nombre de molécules actives au nombre de molécules perturbatrices) est la même quelle que soit la pression totale du mélange. L'absorption au centre de la raie est alors indépendante de la pression du mélange ce qui présente le très gros avantage de pouvoir mesurer les paramètres demi-largeurs et intensité sur des raies spectrales qui ont toutes la même hauteur.

Les mesures directes des demi-largeur et intensité sont affinées par une méthode de régression non linéaire qui, au cours de plusieurs itérations, permet d'adapter tout en le testant un profil de raie théorique au profil expérimental.

Les résultats expérimentaux ainsi obtenus, très satisfaisants du point de vue de la reproductibilité et de la précision, nous ont permis une analyse détaillée du mécanisme de l'élargissement des raies. En effet, bien qu'il n'existe pas de méthode qui permette d'inverser les données expérimentales pour en extraire les énergies potentielles d'interaction dont elles sont le reflet, nous montrons dans le chapitre II qu'un calcul semi-classique relie la demi-largeur d'une raie à la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation de l'énergie potentielle.

Dès lors, ayant établi d'une part la méthode de mesure expérimentale et d'autre part la méthode de calcul de la demi-largeur d'une raie à partir d'une énergie potentielle caractéristique du couple en interaction, nous pouvons confronter dans le chapitre III les valeurs mesurées et calculées.

L'intérêt de notre étude porte tout particulièrement sur l'élargissement des raies de rotation, correspondant à des transitions dont le nombre quantique initial de rotation est élevé ($j_i \geq 2$) et pour lesquelles il n'existait pas, jusqu'à ce jour, des données expérimentales. L'absence d'effet vibrationnel, dans le spectre de rotation pure, simplifie le problème du point de vue de la dépendance angulaire de l'énergie potentielle mais le complique du point de vue du choc. Le calcul montre en effet que, pour ces transitions, l'approximation numéro 2 d'ANDERSON conduit à des

valeurs de b_o inférieures au diamètre cinétique du couple lorsque la molécule active est perturbée par les gaz rares. Ce problème, que l'on rencontre encore lorsque la molécule active est plus lourde (HBr), ne pourra vraisemblablement être résolu que si l'on remet en question le modèle du choc.

Il serait en effet souhaitable d'une part de donner une description plus réaliste de la trajectoire et d'autre part de prendre en considération les échanges d'énergie possibles entre les degrés de liberté de rotation et de translation de la molécule active et de la molécule perturbatrice.

L'analyse du mécanisme de l'élargissement par chocs des raies spectrales, par la théorie d'ANDERSON conduit à des résultats particulièrement riches en informations lorsque la molécule active est perturbée par une molécule diatomique non polaire. La présence d'énergies potentielles à long rayon d'action, de type électrostatique, permet la possibilité de transfert résonnant d'énergies rotation-rotation. Cet échange d'énergie, lié au rapport B_2 sur B_1 des constantes rotationnelles de la molécule perturbatrice et de la molécule active, est étudié ici en choisissant des couples de molécules en interaction pour lesquelles ce rapport est supérieur ou inférieur à un. Nous montrons alors que ce mécanisme d'élargissement est prépondérant lorsque le domaine des énergies rotationnelles du perturbateur coïncide avec le maximum de la fonction de distribution des populations dans ses différents niveaux de rotation. Dans le cas particulier du couple HCl - N_2, où le b_o d'ANDERSON est toujours supérieur au diamètre cinétique, l'accord entre les demi-largeurs calculées et mesurées est particulièrement bon.

Au terme provisoire de cette étude s'ouvrent d'intéressantes perspectives pour nos futures investigations. Sur le plan théorique nous nous proposons d'étudier un modèle de choc plus élaboré tenant compte à la fois de la trajectoire et des transferts d'énergie rotation - translation. Sur le plan expérimental la théorie d'ANDERSON va nous guider dans l'étude des élargissements des raies de rotation des molécules polaires chaque fois que b_o est supérieur au diamètre cinétique. Nous pourrons ainsi mesurer les demi-largeurs des raies de rotation pure de NH_3 perturbé par les gaz rares ou par des molécules diatomiques homopolaires (reconstitution d'atmosphère planétaire). Toujours dans ce cadre, nous nous proposons aussi de mettre en évidence des élargissements dûs aux corrélations entre les moments dipolaires de deux molécules actives d'espèces différentes ("cross relaxation").

*

* *

APPENDICE A

MOYENNE ANGULAIRE DE :

$$\sum_{m'_f m'_i} < j_f m_f \mid S^{-1} \mid j_f m'_f >< j_f m'_f \mid \mu_z \mid j_i m'_i >< j_i m'_i \mid S \mid j_i m_i >$$

On va exprimer les matrices S et S^{-1} dans les axes de collision d'ANDERSON, dans lesquels l'axe de quantification est choisie suivant la direction du paramètre d'impact $\vec{b}$. Pour cela on va transformer les axes moléculaires par une rotation des angles d'EULER α , β et γ ($= \Omega$). Si l'on appelle $R^j(\Omega)$ l'opérateur unitaire de cette rotation on a /1/ :

$$R^j(\Omega) = \sum_{m'} R^j_{mm'} \mid jm' >$$

La moyenne angulaire s'exprime par la relation :

$$\sum_{m'_f m'_i} << j_f m_f \mid S^{-1} \mid j_f m'_f >< j_f m'_f \mid \mu_z \mid j_i m'_i >< j_i m'_i \mid S \mid j_i m_i >> \text{ ang.}$$

$$= \sum_{\substack{m'_i \\ m'_f}} \sum_{\substack{m''_f m'''_f \\ m''_i m'''_i}} < j_f m''_f \mid S_c^{-1} \mid j_f m'''_f >< j_f m'_f \mid \mu_z \mid j_i m'_i >< j_i m''_i \mid S_c \mid j_i m'''_i >$$

$$\int \frac{d\Omega}{8\pi^2} \; R^{+j_j}_{m''_f m_f}(\Omega) \; R^{j_j}_{m'''_f m'_f}(\Omega) \; R^{+j_i}_{m''_i m'_i}(\Omega) \; R^{j_i}_{m''_i m_i}(\Omega)$$

/1/ A. MESSIAH - Mécanique quantique (DUNOD - Paris 1960).

où S_c, expression de la matrice S dans les axes de collision est donné par la transformation :

$$S_c = R^{j}(\Omega)\ S\ R^{+j}(\Omega) \qquad (A\text{-}2)$$

Utilisons les propriétés de symétrie des éléments de matrice $R^{j}_{mm'}$ (Réf. /1/ p.920)

$$R^{+j_f}_{m''_f\, m_f} = (-1)^{m''_f - m_f}\ R^{j_f}_{-m''_f\, -m_f}$$

$$R^{+j_i}_{m''_i\, m'_i} = (-1)^{m''_i - m'_i}\ R^{j_i}_{-m''_i\, -m'_i}$$

L'intégrale de l'expression A - 1 devient :

$$(-1)^{m''_f - m_f + m''_i - m_i} \int \frac{d\Omega}{8\pi^2} R^{j_f}_{-m''_f\, -m_f}\ R^{j_f}_{m'''_f\, m'_f}\ R^{j_i}_{-m''_i\, -m'_i}\ R^{j_i}_{m'''_i\, m_i}$$

Utilisons maintenant la fomule de réduction de ces éléments de matrice (Réf. /2/, p. 921)

$$R^{j_f}_{m'''_f\, m_f}\ R^{j_i}_{-m''_i\, -m'_i} = \sum_{J_1 = |j_f - j_i|}^{j_f + j_i} \sum_{M_1 = -J_1}^{J_1} \sum_{M'_1 = -J_1}^{J_1} < j_f j_i\, m'''_f - m''_i \mid J_1 M_1 > R^{J}_{M_1\, M'_1} < j_f j_i m'_f - m'_i \mid J_1 M'_1 >$$

On obtient une expression équivalente pour $R^{j_f}_{-m''_f\, -m_f}\ R^{j_i}_{m'''_i\, m_i}$

or :

$$R^{J}_{M_1\, M_2} = (-1)^{M_1 - M_2}\ R^{+J}_{-M_1\, -M_2}$$

L'intégrale de l'expression (A - 1) devient :

$$\int \frac{d\Omega}{8\pi^2} \; R^{+j_f}_{m''_f\, m_f}(\Omega) \; R^{j_f}_{m''_f\, m'_f} \; R^{+j_i}_{m''_i\, m'_i}(\Omega) \; R^{j_i}_{m'''_i\, m_i}(\Omega)$$

$$= (-1)^{\alpha} \sum_{J_1} \sum_{M_1} \sum_{M'_1} \langle j_f j_i m'''_f - m''_i \mid J_1 M_1 \rangle\langle j_f j_i m'_f - m'_i \mid J_1 M'_1 \rangle$$

$$\sum_{J_2} \sum_{M_2} \sum_{M'_2} \langle j_f j_i - m''_f\, m'''_i \mid J_2 M_2 \rangle\langle j_f j_i - m_f\, m_i \mid J_2 M'_2 \rangle$$

$$\int \frac{d\Omega}{8\pi^2} \; R^{+J_1}_{-M_1\, -M'_1}(\Omega) \; R^{J_2}_{M_2\, M'_2}(\Omega) \qquad (A-3)$$

où

$$\alpha = m''_f - m_f + m''_i - m'_i + M'_1 - M_1$$

Or, on a la relation (Réf. /2/ p.75)

$$\int \frac{d\Omega}{8\pi^2} \; R^{+J_1}_{-M_1\, -M'_1}(\Omega) \; R^{J_2}_{M_2\, M'_2}(\Omega) = \frac{1}{2J_1 + 1} \; \delta_{J_1 J_2} \, \delta_{-M_1 M_2} \, \delta_{-M'_1 M'_2} \qquad (A-4)$$

D'où les règles de sélection :

$$J_1 = J_2 = J$$

$$-M_1 = M_2 = -M$$

$$-M'_1 = M'_2 = -M'$$

de telle sorte que l'expression (A - 3) devient :

• /2/ M.E. ROSE : Elementary Theory of Angular Momentum
(J. WILEY and Sons, Inc. New-Yok 1957)

$$\sum_{J}\sum_{M}\sum_{M'} \frac{1}{2J+1}(-1)^{\alpha}$$

$$< j_f j_i\, m''_f - m''_i \mid JM >< j_f j_i\, m'_f - m'_i \mid JM' >$$

$$< j_f j_i - m''_f\ m''_i \mid J - M >< j_f j_i - m_f m_i \mid J - M' >$$

où $\alpha = m''_f - m_f + m''_i + M' - M$

Utilisons maintenant le théorème de WIGNER-ECKART ; l'élément de matrice $< j_f m'_f \mid \mu_z \mid j_i m'_i >$ de la composante standard $\mu_z = \mu_o^{(1)}$ de l'opérateur vectoriel moment dipolaire $\vec{\mu}$, est égal au produit du coefficient de CLEBSCH-GORDAN par une quantité indépendante de m'_f et m'_i :

$$< j_f m'_f \mid \mu_z \mid j_i m'_i >$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2j_f+1}} < j_i\ 1\ m'_i\ 0 \mid j_f\ m'_f >< j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i > \qquad \text{(A-6)}$$

Considérons alors l'expression :

$$\sum_{\substack{m'_j \\ m'_i}} \frac{(-1)^{\alpha}}{\sqrt{2j_f+1}} < j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i >< j_f j_i\, m'_f - m'_i \mid JM' >< j_i\ 1\ m'_i\ 0 \mid j_f m_f > \qquad \text{(A-7)}$$

les règles de symétrie des coefficients de CLEBSCH-GORDAN
(réf. /1/ p. 909 font que l'expression (A-7) précédente est égale à :

$$\sum_{\substack{m'_f \\ m'_i}} (-1)^{\beta} \frac{< j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i >}{\sqrt{3}} < j_f j_i\, m'_f - m'_i \mid JM' >< j_f j_i\, m'_f - m'_i \mid 10 > \qquad \text{(A-8)}$$

où $\beta = m''_f - m_f + m''_i + M - M' + j_i$

Les relations d'orthogonalité des coefficients de CLEBSCH-GORDAN (Réf. /1/ p. 909) réduisent l'expression (A-8) à :

$$\frac{(-1)^{\beta}}{\sqrt{3}} < j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i > \delta_{J,1}\, \delta_{M',0} \qquad \text{(A-9)}$$

ce qui impose les règles de sélections suivantes :

$$J = 1 \quad \text{et} \quad M' = 0.$$

Dans ces conditions, l'expression (A-5) devient

$$\sum_M \frac{(-1)^\beta}{3\sqrt{3}} \langle j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i \rangle \langle j_f j_i\, m'''_f - m''_i \mid 1\, M \rangle$$

$$\langle j_f j_i - m'_f m'''_i \mid 1 - M \rangle \langle j_f j_i - m_f\, m_i \mid 10 \rangle \qquad \text{(A-10)}$$

or, l'utilisation du théorème de WIGNER-ECKART et des règles de symétrie des CLEBSCH-GORDAN permet d'écrire :

$$\langle j_f j_i - m_f m_i \mid 10 \rangle \langle j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i \rangle$$

$$= (-1)^{m_i + j_f + 1} \frac{\langle j_f \mid \vec{\mu} \mid j_i \rangle}{\sqrt{2 j_f + 1}} \langle j_i\, 1\, m_i\, 0 \mid j_f\, m_f \rangle \qquad \text{(A-11)}$$

$$= (-1)^{m_i + j_f + 1} \langle j_f m_f \mid \mu_z \mid j_i m_i \rangle$$

En définitive, la moyenne angulaire (A-1) est égale à :

$$(-1)^\gamma \sum_M \sum_{\substack{m'''_f m''_f \\ m'''_i m''_i}} \frac{\langle j_f m_f \mid \mu_z \mid j_i m_i \rangle}{3} \langle j_f j_i m'''_f - m''_i \mid 1M \rangle \langle j_f j_i - m'_f m'''_i \mid 1 - M \rangle \qquad \text{(A-12)}$$

où $\gamma = m''_f + m''_i - M$

et en utilisant à nouveau les règles de symétrie, on trouve finalement que la

moyenne angulaire est égale à :

$$< j_f m_f \mid \mu_z \mid j_i m_i > \sum_{\substack{m'''_f \\ m'''_i}} \sum_{\substack{M \\ m''_f \\ m''_i}} < j_f\ 1\ m'''_f\ M \mid j_i\ m''_i > < j_f\ 1\ m''_f - M \mid j_i\ m'''_i > < j_f\ m''_f \mid S_c^{-1} \mid j_f\ m'''_f > < j_i\ m''_i \mid S_c \mid j_i\ m'''_i >$$

La puissance de (- 1) étant rendu paire par les règles de délection des coefficients de CLEBSCH-GORDAN (A-13)

*
* *

APPENDICE B

CONSTANTES MOLECULAIRES INDIVIDUELLES

MOLECULE	HCl	HBr	He	Ne	A	Kr	H_2	D_2	N_2
μ (10^{-18}u.e.s.)[a]	I.07	0.78	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
Θ (10^{-26}u.e.s.)[a]	3.80	4.00	0.	0.	0.	0.	0.662	0.662	-1.52
α ($10^{-24}cm^3$) [b]	2.63	3.61	0.20	0.39	1.63	2.46	0.79	0.79	1.76
ν	0.0935	0.084	0.	0.	0.	0.	0.0928	0.0928	0.1761
ε (10^{-16}erg)[b]	496.0	470.0	14.0	35.7	165.0	246.0	51.0	51.0	131.0
Ro (10^{-8}cm)[b]	3.3	3.70	2.56	2.80	3.40	3.60	2.93	2.93	3.7
B_o (cm^{-1})[c]	10.44	8.36	0.	0.	0.	0.	59.334	29.906	2.041

a) D.E. STOGRYN et A.P. STOGRYN - Mol Phys. 11 371 (1966

b) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRO - Molecular Theory of Gases and Luquids (WILEY, New-York (1967).

c) G. HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand, Princeton N.J. (1961).

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

/I-1/ J. POURCIN, G. BACHET et R. COULON, *C.R. Acad. Sc. Paris* **264** *975 (1967)*

/I-2/ M. GIRAUD et J. POURCIN, *C.R. Acad. Sc. Paris 266 1593 (1968)*

/I-3/ A. ROSENBERG, A. LIGHTMAN et A. BEN-REUVEN, *J.Q.S.R.T.* **12** *219 (1972)*

/I-4/ J. CONNES, *Rev. Opt.* **40** *45, 116, 171, 231 (1961)*

/I-5/ G.A. VANASSE et H. SAKAI, *Progress in Optics Vol.6*

/I-6/ J.N. COOLEY et J.W. TUKEY, *Mathematics of Computation* **19** *297 (1965)*

/I-7/ FORMAN M.L., *J. de Physique - Colloque C 2* **28** *C 2 58 (1967)*

/I-8/ J. CONNES, *Computing Problems in FOURIER spectroscopy. Centre inter-discipline régional de Calcul électronique 91 -ORSAY (France)*

/I-9/ H. SAKAI, G.A. VANASSE et M.L. FORMAN, *J.O.S.A* **58** *84 (1968)*

/I-10/ M.L. FORMAN, W.H. STEEL et G.A. VANASSE, *J.O.S.A.* **56** *59 (1966)*

/I-11/ W.J. BURROUGHS et J.E. HARRIES, *Infrared Physics* **11**, *99, 1971)*

/I-12/ J.M. DOWLING, *Applied Optics* **6** , *1580, (1967)*

/I-13/ J.M. DOWLING, *J.O.S.A.* **54** *663, (1964)*

/I-14/ W.S. BENEDICT, R. HERMAN, G.E. MOORE et S. SILVERMAN, *Com. J. Phys.* **34** *830 (1956)*

/I-15/ P.H. VAN CITTERT , *Z. Phys.* **69** *298 (1931)*

/I-16/ A.A. MASON et A.H. NEILSEN, *J.O.S.A.* **57** *1464 (1967)*

/I-17/ C.H. TOWNES A.L. SHAWLOW, *Microwave Spectroscopy Mc. Graw Hill (New York 1959)*

/I-18/ J. POURCIN, *J.Q.S.R.T.* 12, *1617 (1972)*

/I-19/ J.M. DOWLING *J.Q.S.R.T. 9, 1613 (1969)*

/I-20/ J. POURCIN, R. ROMANETTI, *Infrared Physics* 13 *(1973)*

/I-21/ W.E. WENTWORTH , *J. of Chem. Education* 92, *96, (1965)*

/I-22/ M.J. BOX et W.H. SWANN, *Technique d'Optimisation non linéaire l'Entreprise d'Edition (1971)*

/I-23/ G. BACHET, *C.R. Acad Sc Paris* 274, *1319 (1972)*

/I-24/ G. BACHET et R. COULON, *J.Q.S.R.T.*, 11, *1827 (1971)*

CHAPITRE II

/II-1/ U. FANO, *Phys. Rev.* 131 259 (1963)

/II-2/ A. BEN REUVEN et L. KLEIN *Phys. Rev.* 4 753 (1971)

/II-3/ R. KUBO *Lectures in theoretical Physics édité par W.E. BRITTIN et R. DUNHAM (Interscience, New-York (1959) Vol. 1. p.120*

/II-4/ A. BEN REUVEN, *Phys. Rev.* 4 2115 (1971)

/II-5/ M. BARANGER, *Atomic and Molecular Processes (Academic Press Inc. New-York (1962)*

/II-6/ J.L. GERTSEN et H.M. FOLEY, *Phys. Rev.* 182 24 (1969)

/II-7/ P.W. ANDERSON, *Phys. Rev.* 76 647 (1949)
C.J. TSAO et B. CURNUTTE *J. Quant. Radiat., Transfer* 2 41 (1962)

/II-8/ A. MESSIAH, *Mécanique quantique, Dunod - Paris (1960)*

/II-9/ C.H. TOWNES et A.L. SHAWLOW, *Microwaves Spectroscopy Mc. GRAW-HILL BooK Company (1955)*

/II-10/ D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY, *J. Chem. Phys.* 51 2192 (1969)

/II-11/ A.D. BUGKINGHAM, *Advan. Chem. Phys.* 12 107 (1967)

CHAPITRE III

/III-1/ M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, *J. Chem. Phys.* 59 2204 (1973)

/III-2/ M. GIRAUD, *Thèse (Marseille 1972)*

/III-3/ M. GIRAUD, D. ROBERT et L. GALATRY, *J. Chem. Phys* 53 352 (1970)

/III-4/ G. BIRNBAUM, *Advances in Cheminal Physics, Vol. XII (1967)*

/III-5/ R.M. HERMAN et R.H. TIPPING, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 10 , 897, (1970)

/III-6/ A. DILLON, E.W. SMITH, J. COOPER et MIZUSHIMA, *Phys. Rev. A* 2, 1839, (1970)

/III-7/ C. BOULET *Communication privée*

/III-8/ D.H. RANK, D.P. EASTMAN, B.S. R A O T.A. WIGGINS, *J. Mol. Spectry* 10 34 (1963)

/III-9/ A. LEVY, E. PIOLLET, MARIEL et C. BOULET, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 13, 673, (1973)

/III-10/ R.A. TOTH, R.H. HUNT et E.K. PLYLER, *J. Chem. Phys.* 53 4303 (1970)

Vu et permis d'imprimer
Marseille, le 5 Mars 1974

Le Président.

F. BOREL.